

Über die Produkte der Dehydrogenierung von Diboran mit Natrium-Lösung

Fritz Haslinger

1964.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548301_0034

Über die Produkte der Dehydrogenierung
von Diboran mit Natrium-Lösung

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Fritz Haslinger

aus

München

1964

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1960 bis Juni 1963 im Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität zu München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg,

möchte ich für die stets hilfsbereite Förderung der Arbeit und die großzügig gewährte materielle Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Herrn Oberkonservator Dr.-Ing. Oskar Stecher

danke ich sehr herzlich für viele wertvolle Anregungen und zahlreiche Diskussionen im Verlauf der Arbeit.

INHALTSÜBERSICHT

Seite

A. <u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
B. <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	5
I. <u>Ausführung der Versuche</u>	5
II. <u>Titration von vorgelegter Na-Lösung mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$-Lösung</u>	5
1. Reaktionsablauf	5
2. Schwierigkeiten bei der quantitativen Durchführung	5
3. Titration der Na-Lösung mit optischer Bestimmung des Äquivalenzpunktes	6
4. Titration der Na-Lösung mit konduktometrischer und optischer Bestimmung des Äquivalenzpunktes	6
5. Untersuchung der Reaktionsprodukte	7
a. Niederschlag	7
b. Lösung	8
6. Diskussion der Ergebnisse	10
a. Möglichkeit der Bildung alkanalanaloger Produkte	10
b. Möglichkeit der Entstehung von Triboranat	11
c. Möglichkeit einer weitergehenden Dehydrogenierung	12
III. <u>Versuche zur Isolierung des Reaktionsprodukts $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$</u>	16
1. Diskussion der Beteiligung von THF an der Verbindung	17
a. Allgemeines	17
b. Einwirkung von Trimethylamin NMe_3	17
c. Einwirkung von Pyridin	18
2. Diskussion einer Beteiligung von TPÄ an der Verbindung	19
a. Trennungsversuch durch Verwendung verschiedener Lösungsmittel	19
b. Versuch zur Trennung der Substanz vom TPÄ durch Überführen in eine schwerlösliche Verbindung	20
c. Trennungsversuch durch Sublimation	21
3. Versuche zur Ausfällung der komplexierten Verbindung	24
a. Darstellung mit katalytischer Menge TPÄ	24
b. Darstellung mit größeren Mengen Ausgangsmaterial	25

IV. <u>Versuche zur Charakterisierung des Reaktionsproduktes $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$</u>	26
1. Eigenschaften	26
2. Einwirkung von Trimethylamin-hydrochlorid $\text{NMe}_3 \cdot \text{HCl}$	26
a. Vergleich mit der Zersetzung durch Wasser	26
b. Anwendung auf $\text{NMe}_3 \cdot \text{HCl}$	27
c. Ausführung des Versuchs	27
d. Ergebnis	28
3. Einwirkung von Trimethylchlorsilan Me_3SiCl	28
a. Ansetzung des Versuches	28
b. Durchführung	28
c. Ergebnis	29
V. <u>Titration von vorgelegter $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$-Lösung mit Na-Lösung</u>	29
1. Ansetzung der Versuche	29
2. Reaktionsablauf	30
3. Titration mit optischer Bestimmung des Äquivalenzpunktes ...	30
4. Titration mit konduktometrischer Bestimmung des Äquivalenzpunktes	30
5. Untersuchung der Reaktionsprodukte	31
a. Niederschlag	31
b. Lösung	32
6. Diskussion der Ergebnisse	32
a. Möglichkeit der Bildung alkananaloger Produkte	32
b. Möglichkeit der Entstehung von Triboranat	32
c. Summenformel des Produkts	32
d. Aufbau der dunkelbraunen Verbindung $(\text{Na}_2\text{B}_3\text{H}_5)_n$	35
e. Eigenschaften des $(\text{Na}_2\text{B}_3\text{H}_5)_n$	35
f. Untersuchungen am $(\text{Na}_2\text{B}_3\text{H}_5)_n$	36
VI. <u>Reaktion zwischen Natrium und überschüssigem B_2H_6</u>	36
1. Einwirkung von B_2H_6 auf Na-Lösung	36
a. Reaktionsverlauf	36
b. Ergebnis der Versuche	37
c. Mögliche Fehlerquellen	37
d. Diskussion der Ergebnisse	38
2. Einwirkung von B_2H_6 auf $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$	38
a. Zweck der Versuche	38

b. Ergebnis	39
c. Diskussion der Ergebnisse	40
3. Übersicht über die entstandenen Produkte	43
VII. <u>Einwirkung von Na-Lösung auf andere Bor-Verbindungen</u>	44
1. Einwirkung auf Trimethylborazan $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ in THF	45
2. Einwirkung auf Bortrimethyl-triäthylamin $\text{BMe}_3 \cdot \text{NAt}_3$ in THF. .	45
3. Einwirkung auf Bortrimethyl BMe_3 in THF	45
4. Einwirkung auf Borsäuretrimethylester B(OMe)_3 in THF	46
5. Einwirkung auf Bortrifluorid-Methylätherat $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_2\text{O}$	46
6. Einwirkung auf Kaliumtriborant $\text{KB}_3\text{H}_8 \cdot 1/2 \text{ THF}$ und Lithiumalanat LiAlH_4 in THF	46
VIII. <u>Beobachtungen an der $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$-Lösung</u>	47
1. Einwirkung von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ auf Tetraphenyläthylen TPÄ	47
2. Zersetzung der $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung	47
a. Beobachtungen	47
b. Erklärung	47

C. Beschreibung der Versuche

I. <u>Allgemeines</u>	49
1. Apparatur	49
2. Reinigung von Lösungsmittel und Schutzgas	49
a. Tetrahydrofuran THF	49
b. Äthyläther At_2O	49
c. Benzol	50
d. Reinigung des Stickstoffs	50
3. Ausgangssubstanzen	50
a. Tetraphenyläthylen TPÄ	50
b. Na-TPÄ-Lösung	51
c. Lithiumboranat LiBH_4	51
d. $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung	51
e. Diboran B_2H_6	53
α) Aus Lithiumhydrid und Bortrifluorid	53
β) Aus Natriumborant und Schwefelsäure	53
γ) Aus Bortrifluorid und Lithiumalanat	53

	Seite
f. Trimethylamin-boran $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$	54
g. Kalium-triborant(8) $\text{KB}_3\text{H}_8 \cdot \frac{1}{2} \text{THF}$	54
h. Tetramethylammonium-jodid NMe_4J	54
i. Andere Ausgangssubstanzen	55
II. <u>Titration von vorgelegter Na-Lösung mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$-Lösung</u>	55
1. Optische Bestimmung des Äquivalenzpunktes Versuche 1-6	55
2. Konduktometrische Bestimmung des Äquivalenzpunktes Versuche 7-10	56
3. Untersuchung der Reaktionsprodukte	58
Versuch 2	59
Versuch 3	60
Versuch 4	61
Versuch 5	62
Versuch 6	63
III. <u>Versuche zur Isolierung des Reaktionsproduktes</u>	64
1. Einwirkung von Trimethylamin NMe_3 Versuch 11	64
2. Einwirkung von Pyridin Versuch 12	65
3. Lösungsversuche in Wasser	66
Versuch 13	67
Versuch 14	67
Versuch 15	68
4. Lösungsversuche in Äthyläther und Benzol Versuche 16, 16 a	68
5. Versuch der Ausfällung eines Tetramethylammoniumsalzes Versuch 17	69
6. Sublimation von Tetraphenyläthylen TPÄ Versuch 18	69
7. Trennungsversuch durch Sublimation Versuch 19	69
8. Darstellung mit katalytischer Menge Tetraphenyläthylen Versuch 20	72
9. Darstellung mit größeren Mengen Ausgangsmaterial Versuch 21	73

	Seite
IV. <u>Versuche zur Charakterisierung des Reaktionsproduktes</u>	73
1. Einwirkung von Trimethylamin-hydrochlorid $\text{NMe}_3 \cdot \text{HCl}$	
Versuch 22	73
2. Einwirkung von Trimethylchlorsilan Me_3SiCl	
Versuch 23	74
V. <u>Titration von vorgelegter $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$-Lösung mit Na-Lösung</u>	75
1. Optische Bestimmung des Äquivalenzpunktes	
Versuche 24-33	75
2. Konduktometrische Bestimmung des Äquivalenzpunktes	
Versuche 34-37	76
3. Untersuchung der Reaktionsprodukte	77
Versuch 28	78
Versuch 29	78
Versuch 30	79
Versuch 31	80
Versuch 32	81
Versuch 33	82
VI. <u>Reaktion zwischen Natrium und überschüssigem B_2H_6</u>	84
1. Einwirkung von B_2H_6 auf Na-Lösung	
Versuche 38, 39	84
2. Einwirkung von B_2H_6 auf $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_7)_n$	
Versuch 40	86
Versuch 41	87
Versuch 42	88
VII. <u>Einwirkung von Na-Lösung auf andere Bor-Verbindungen</u>	89
1. Einwirkung auf Trimethylamin-boran $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ in THF	
Versuch 43	89
2. Einwirkung auf Bortrimethyl-triäthylamin $\text{BMe}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in THF	
Versuch 44	90
3. Einwirkung auf Bortrimethyl BMe_3 in THF	
Versuch 45	90
4. Einwirkung auf Borsäure-trimethylester $\text{B}(\text{OMe})_3$ in THF	
Versuch 46	90

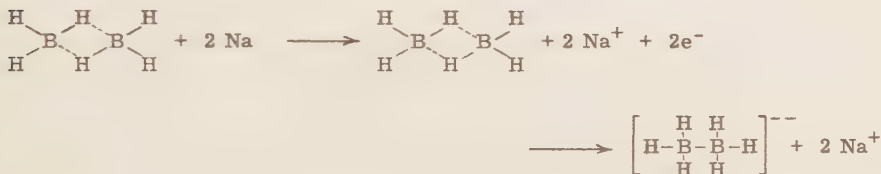
5. Einwirkung auf Bortrifluorid-Methylätherat $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_2\text{O}$	
Versuch 47	91
6. Einwirkung auf Kalium-triboranat $\text{KB}_3\text{H}_8 \cdot \frac{1}{2} \text{THF}$ und Lithiumalanat LiAlH_4 in THF	
Versuche 48, 49	91
VIII. <u>Beobachtungen an der $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$-Lösung</u>	91
1. Einwirkung von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ auf Tetraphenyläthylen TPÄ	
Versuch 50	91
2. Zersetzung der $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung	
Versuch 51	91
D. <u>Zusammenfassung</u>	93
E. <u>Literaturübersicht</u>	96
F. <u>Anhang</u> : Abbildungen	

A. Einleitung und Aufgabenstellung

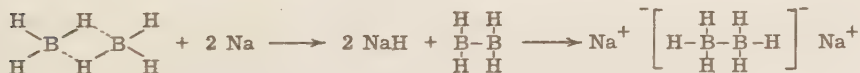
Bei seinen Untersuchungen über das Diboran (BH_3)₂ brachte A.STOCK ¹ zum ersten Mal dieses Gas mit Metallen zur Reaktion. Die Umsetzungen wurden hierbei, wie auch in den späteren Arbeiten ^{2,3,4} mit Na-Amalgam durchgeführt, wobei sich bei längerem Schütteln auf dem Amalgam ein graues Pulver der Zusammensetzung " NaBH_3 " abschied. Entsprechende Ergebnisse erhielten die Autoren bei Reaktion mit K-Amalgam ⁵.

Die Frage, ob es sich bei diesem Boransalz " NaBH_3 " um ein BH_3^- - oder um ein B_2H_6^- -Ion handelt, wurde durch magnetochemische Untersuchungen von L. u. W.KLEMM ⁶ zu Gunsten der letzteren Annahme entschieden; die Verbindung hat also die Formel $\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_6$.

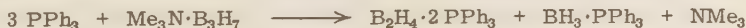
A.STOCK deutete die Entstehung des Salzes durch Verknüpfung der beiden Boratome des Diborans durch die "fremden" Elektronen des Natriums ⁵, wobei ein B_2H_6^- -Ion mit kovalenter B-B-Bindung entsteht:



Zur gleichen Formel gelangt man mit der Auffassung, daß bei der Reaktion zwischen (BH_3)₂ und Na-Amalgam eine im Endergebnis mit der WURTZschen Synthese zu vergleichende Dehydrogenierung stattfindet, wobei sich unter NaH-Abspaltung Diborin B_2H_4 bildet. Das entstandene NaH kommt jedoch nicht zur Abscheidung, sondern komplexiert sich mit dem gebildeten B_2H_4 zu $\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_6$:



Der Beweis für die Existenz des postulierten B_2H_4 wurde erst 1962 von B.M. GRAYBILL ⁷ geliefert, der bei der Einwirkung von Triphenylphosphin auf Trimethylamin-triboran gemäß

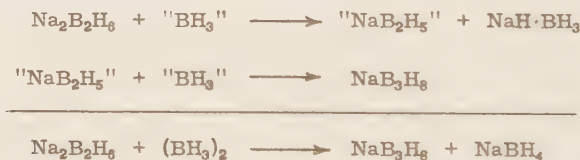


(Ph = Phenyl, Me = CH₃) ein Addukt des Diborins B₂H₄ erhielt.

Ein weiterer Grund für die Annahme des postulierten Reaktionsverlaufs ist die dabei zu erkennende Analogie mit den einfachen Alkaliboranaten MBH₄, die ja ebenfalls durch Komplexierung eines Borins (BH₃) mit MH (M = Metall) entstehen.

Arbeiten von J.S.KASPER⁸, nach denen das gemäß der STOCKschen Methode dargestellte Na₂B₂H₆ das gleiche Röntgenbild aufweist wie NaBH₄, veranlaßten W.V.HOUGH et al.⁹, die gleiche Umsetzung mit Äthyläther als Lösungsmittel durchzuführen, wobei die STOCKschen Ergebnisse nur zum Teil bestätigt werden konnten. Die Stufe des Na₂B₂H₆ wurde nicht gefaßt; es erfolgte vielmehr eine Weiterreaktion mit B₂H₆ zu NaB₂H₅ und eine Umwandlung dieses Produkts in NaBH₄ und NaB₃H₈.

Eine Erklärung ist wohl darin zu suchen, daß durch das (BH₃)₂ dem Na₂B₂H₆ ein NaH unter Bildung von NaBH₄ entzogen wird und das übriggebliebene BH₃ des Diborans die freie Stelle im "NaB₂H₅" einnimmt; ein BH₃ eliminiert also NaH aus dem Na₂B₂H₆:

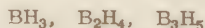


Wie bereits E.WIBERG in seinen Untersuchungen über das B₂H₆¹⁰ feststellte, kann man eine Beziehung zwischen dem B₂H₆⁻-Anion und dem Äthan finden.

Überträgt man diesen Gedanken auf die anderen Alkane, so läßt sich entsprechend der Reihe dieser Kohlenwasserstoffe eine ähnliche Reihe der Borwasserstoff-Anionen aufstellen



wobei man die einzelnen Glieder als alkananaloge Produkte bezeichnen kann. Je Boratom haben diese Glieder natürlich eine negative Ladung mehr als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Dies entspricht wiederum der Annahme, daß es sich dabei um die mit einem Hydrid-Ion je Boratom komplexierten Grundborine



handelt.

Um nun Salze dieser Grundborine erhalten zu können und dabei über den Na-Anteil des von W.V.HOUGH⁹ angegebenen Endverhältnisses Na : BH₃ = 0.5 : 1 hinauszukommen, ist es erforderlich, mit möglichst reaktionsfähigem Metall zu arbeiten und einen Bor-Überschuß grundsätzlich zu vermeiden. Man müßte die Umsetzungen also in homogener Phase durchführen und (BH₃)₂ auf vorgelegtes Natrium einwirken lassen können.

Die Möglichkeit dazu bieten Lösungen von Natrium in bestimmten Äthern, zusammen mit bestimmten ungesättigten Kohlenwasserstoffen^{11,12}, die bei der Lösung des Natriums als Elektronenakzeptoren dienen, während der Äther eine Komplexierung des Kations bewirkt:



E.MÜLLER und G.RÖSCHEISEN¹³ verwandten zum ersten Mal Lösungen von Natrium und Tetraphenyläthylen (TPA) in Tetrahydrofuran (THF) zu Umsetzungen nach Art der WURTZschen Synthese. Bei der Reaktion erfolgt eine Rückbildung des eingesetzten TPÄ und Ausfällung von NaCl, so daß also die Reaktionsweise der Na-Lösung mit der des metallischen Natriums zu vergleichen ist. - Die tiefrote Farbe der Lösung, die bei der Umsetzung verschwindet und erst bei Überschuß an Na-Lösung wieder auftritt, ermöglicht außerdem die Erkennung eines Äquivalenzpunktes.

U.GRAF zu STOLBERG¹⁴ benutzte diese Eigenschaften der Na-Lösung bei der als Titration durchgeführten Dehalogenierung von SiCl₄ in THF. Dabei schieden sich genau 4 Äquivalente NaCl aus und es entstand ein Silicium besonderer Beschaffenheit (SiCl₄ + 4 Na → Si + 4 NaCl).

Nach der Ähnlichkeit der Reaktionen kann man das SiCl₄ mit dem BH₃ vergleichen. Im Gegensatz zu den Borhalogeniden^{15,16} erfolgt bei SiCl₄¹⁴ wie auch bei BH₃¹⁷ nur langsame Ätherspaltung. Das BF₃, das als einziges Borhalogenid keine Ätherspaltung bewirkt, ergibt aber bei der Hydrolyse B(OH)₃ und H(BF₄), während SiCl₄ und BH₃ vollkommen zu dem entsprechenden Säureanhydrid (SiO₂) bzw. zur Säure (H₃BO₃) und dem Halogenwasserstoff HX (bei BH₃ ist X = H) zersetzt werden; BH₃ ist dem SiCl₄ also ähnlicher als das BF₃.

Bei der Reaktion vorgelegter Na-Lösungen mit Lösungen von (BH₃)₂ in THF, bei der der Borwasserstoff monomer als BH₃·THF vorliegt¹⁸, bestand nun einerseits die Möglichkeit, daß das BH₃ wie die verwandte Verbindung SiCl₄ reagiert, d.h., es würde sich nicht nur wie bei Einwirkung von Na-Amalgam mit dem

ersten, sondern auch mit dem zweiten oder gar dritten H-Atom unter Abscheidung von elementarem Bor umsetzen.

Andererseits könnte es ähnlich wie bei den STOCKschen Versuchen zur Borinsynthese kommen, die entweder beim $\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_6$ stehenbleiben würde oder unter Fortsetzung der Borinsynthese über das B_2H_4 hinaus ein $\text{Na}_3\text{B}_3\text{H}_8$ ($= \text{B}_3\text{H}_5 \cdot 3 \text{NaH}$) ergeben müßte.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Ausführung der Versuche

Auf Grund der beschriebenen Tatsachen waren die Versuche derart durchzuführen, daß man auf eine vorgelegte, vorher auf ihren Gehalt geprüfte Na-Lösung aus einer Bürette unter Rühren langsam $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung zufließen ließ, um so gleichzeitig den Reaktionsverlauf verfolgen zu können.

Es war zu erwarten, daß zunächst keine Änderung der tiefroten Farbe der Na-Lösung auftrat. In allen Fällen sollte allerdings die Ausfällung eines Niederschlags zu erwarten sein, sei es NaH (und eventuell Bor) bei einer Dehydrogenierung oder $\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_6$ bei einer Borinsynthese. Der Endpunkt der Umsetzung sollte sich bei einer glatt verlaufenden Reaktion in einem Entfärben der Reaktionslösung zeigen, da dann kein rotes Na/TPÄ mehr vorhanden sein kann.

II. Titration von vorgelegter Na-Lösung mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung

1. Reaktionsablauf

Die zugegebenen Tropfen der farblosen $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung riefen zunächst keine Änderung der Farbe der vorgelegten Na-Lösung hervor. Wie erwartet, bildete sich während der Reaktion bald ein kristalliner Niederschlag, der allerdings im Gegensatz zu den STOLBERG'schen Versuchen¹⁴ nicht eine braune, sondern eine weiße Farbe aufwies. Außerdem zeigte sich ein weiterer Unterschied bei Ende der Reaktion. Während bei Überschuß der farblosen $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung ein Umschlag von rot auf farblos zu erwarten war, war nur äußerst schwer ein Umschlagspunkt von rot nach dunkelbraun zu erkennen. Bei weiterer Zugabe von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung hellte sich die Farbe langsam auf und ging kontinuierlich über orange in gelb über, ohne daß ein weiterer Umschlagspunkt zu erkennen war.

2. Schwierigkeiten bei der quantitativen Durchführung

Beide Reaktionslösungen sind äußerst empfindlich gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Da deshalb mit Büretten unter Stickstoffatmosphäre bzw. Vakuum gearbeitet werden mußte, trat erschwerend hinzu, daß das Schliff-fett der Bürettenhähne durch $(\text{BH}_3)_2$ und THF angegriffen wurde und so die Hähne nicht mehr vollständig vakuumdicht schlossen. Eine Zersetzung der Reaktionspartner und somit folgende Ungenauigkeit in den quantitativen Analysen war nicht ganz zu vermeiden. Dies war besonders nachteilig bei der Bestimmung der $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ durch Messen des mit Methanol entwickelten Wasserstoffs in der Töpferpumpe.

Um die Schwierigkeiten der optischen Erkennung eines Äquivalenzpunktes zu umgehen und um eventuell Aufschlüsse über den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurden die Titrationsen auch konduktometrisch durchgeführt. Die Fehlerquelle der eventuell ungenauen BH_3 -Bestimmung konnte dadurch jedoch nicht vermieden werden.

3. Titration der Na-Lösung mit optischer Bestimmung des Äquivalenzpunktes

Der einzige Farbwechsel, der während der Titration optisch festgestellt werden konnte, war der - allerdings äußerst schwierig zu erkennende - Übergang von rot auf dunkelbraun. Messungen, die bei den verschiedenen Umsetzungen (Vers. 1-6) vorgenommen wurden, ergaben bei diesem "Äquivalenzpunkt" im Schnitt ein Verhältnis von

$$\text{vorgelegtem Na} : \text{zugegebenem BH}_3 = 1.006 : 1.$$

Wie aus dem glatten Verhältnis hervorgeht, scheint es sich beim Übergang der roten in die dunkelbraune Farbe tatsächlich um einen Äquivalenzpunkt zu handeln; ein Beweis dafür mußte allerdings erst durch die konduktometrischen Versuche erbracht werden.

4. Titration der Na-Lösung mit konduktometrischer und optischer Bestimmung des Äquivalenzpunktes

Die Leitfähigkeitstitrationsen wurden isotherm durchgeführt, um eine Änderung der Leitfähigkeit infolge von Temperaturschwankungen auszuschließen.

Die Leitfähigkeit der Na-Lösung, die wegen der darin vorhandenen Ionen naturgemäß höher sein sollte als die der freien $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung, nahm mit den ersten Tropfen der zugegebenen $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung zu. Dies ist durch die Bildung einer schwerlöslichen ionischen Verbindung zu erklären; solange das Löslichkeitsprodukt noch nicht erreicht ist, nimmt die Ionenzahl zu und erreicht einen Höchstwert, ehe durch den Verbrauch der Na-Lösung wieder eine Abnahme der gelösten Ionen erfolgt. Die Verhältniszahlen von Na : B, bei denen die Leitfähigkeit ihren Höchstwert erreichte, schwankten von 5.51 : 1 (Vers. 8) bis 2.66 : 1 (Vers. 10). Von dort ab erfolgte bei weiterer Zugabe von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung ein Abfall der Leitfähigkeit bis weit unter den Wert der reinen Na-Lösung, wobei sich ein zweiter Knickpunkt ergab, der in etwa mit den gleichzeitig optisch bestimmten Äquivalenzpunkten übereinstimmte. Während bei diesen Titrationsen

(Vers. 7-10) die Knickpunkte der Leitfähigkeitskurve im Mittel Werte von



ergaben, waren die optischen Umschlagspunkte bei den gleichen Versuchen etwas vor dem Knickpunkt der Kurven, also bei höheren Na-Werten zu erkennen. Die Mittelwerte lagen bei



Die weitere Zugabe von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung hatte bei langsamer Entfärbung nur noch ein geringes Steigen der Leitfähigkeit zur Folge; auch bei dem von W.V. HOUGH⁹ angegebenen Endpunkt $\text{Na} : \text{B} = 0.5 : 1$ erfolgte keine Änderung.

5. Untersuchung der Reaktionsprodukte

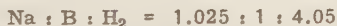
Nach der Erkennung des Reaktionsverhältnisses von vorgelegter Na-Lösung und zugegebener $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung war die nächste Aufgabe die Bestimmung des gebildeten Niederschlags und der Lösung, wobei die Verhältnisse beim gefundenen Äquivalenzpunkt $\text{Na} : \text{BH}_3 = 1 : 1$ untersucht wurden.

a) Niederschlag

α) Verhältnis der Bestandteile

Der weiße, feinkristalline, wegen seines Vorliegens in überschüssiger Na-Lösung als gegen Natrium beständig anzusehende Niederschlag wurde durch eine Filtrierfritte unter Stickstoff abfiltriert und darauf im Vakuum, teils anteilweise, teils vollständig analysiert.

Zwei aus verschiedenen Umsetzungen (Vers. 3, 4) erhaltene Proben ergaben als Mittelwert ein Verhältnis von



In Analogie zu den Versuchen von U.GRAF zu STOLBERG¹⁴, bei denen bei der Dehalogenierung von SiCl_4 NaCl ausgefallen war, hätte bei der Dehydrogenierung von BH_3 NaH entstehen müssen, was aber durch das Analysenergebnis auf den ersten Blick als widerlegt erscheint. Ebenso kann es sich nicht um die von A.STOCK gefundene Verbindung $\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_6$ handeln, die bei vollständiger Zersetzung Analysenwerte von $\text{Na} : \text{B} : \text{H}_2 = 1 : 1 : 3.5$ ergeben müßte:



Das gefundene Verhältnis spricht vielmehr für die Verbindung NaBH_4 , also für durch BH_3 komplexiertes NaH :



Eine Bestätigung für die Annahme von NaBH_4 konnte durch die Aufnahme eines IR-Spektrums gewonnen werden. Dieses zeigte neben einer wahrscheinlich durch geringe Spuren Feuchtigkeit hervorgerufenen schwachen OH^- -Bande bei 3320 cm^{-1} ¹⁹ lediglich die charakteristischen Banden für BH_4^- bei 2380 cm^{-1} , 2300 cm^{-1} , 2230 cm^{-1} und 1130 cm^{-1} , wie sie für das NaBH_4 beschrieben sind ²⁰. (Vgl. Spektrum 1.)

β) Menge der unlöslichen Anteile

Bei zwei Versuchen (4 und 5) wurde der gesamte Niederschlag analysiert, um eine quantitative Aussage über die Menge des gebildeten NaBH_4 machen zu können. Dabei zeigte sich, daß von den eingesetzten Mengen bei Ende der Reaktion im Mittel folgende prozentuale Anteile im Niederschlag vorlagen:

Na: 68.55%; B: 66.95%; protonakt. Teile: 77.6%.

Für Na und Bor belaufen sich die Werte also angenähert auf $\frac{2}{3}$ der eingesetzten Menge.

Da bei der Reaktion H^- und "metallisches" Natrium eingesetzt wird und eine Unterscheidung dieser protonaktiven Teile durch Einwirkung von H^+ nicht möglich ist, muß man diese Anteile mit den protonaktiven Teilen im Niederschlag bzw. in der Lösung vergleichen.

Der Wert für die Lösung ergibt sich dabei durch die bei Einwirkung von H^+ auf Hydrid und bei der gleichzeitig stattfindenden Oxydation eines eventuell niederwertigen Bor zu B^{III} entstehende H_2 -Menge. Ein direkter Vergleich der vor und nach der Reaktion vorliegenden H^- -Ionen ist nicht möglich.

b) Lösung

α) Verhältnis der Bestandteile

Eine neu entstandene Verbindung sollte also in der dunkelbraunen Lösung zu finden sein. Zunächst wurde daher eine Bestimmung des Verhältnisses der in der Lösung vorliegenden Bestandteile versucht, wobei die Untersuchung vor oder nach Abzug des Lösungsmittels nach der gleichen Methode durchgeführt wurde wie die Analyse des NaBH_4 .

Aus 5 Versuchen (Vers. 2-6) ergaben sich Mittelwerte von:

$$\text{Na} : \text{B} : \text{H}_2 = 1 : 1.01 : 2.08,$$

wobei die Werte für den gefundenen Wasserstoff allerdings von 1.79 (Vers. 4) bis 2.56 (Vers. 3) schwankten. Dies ist wohl auf die schwierige Bestimmungsmethode zurückzuführen, da bei der Einwirkung von $n/10$ HCl auf den - hauptsächlich aus in Wasser unlöslichem TPÄ bestehenden - Lösungsrückstand keine vollständige Freisetzung des Wasserstoffs zu erzielen sein wird. Die Durchmischung der inhomogenen Reaktionspartner kann wegen des notwendigen Vakuums dabei nur mittels eines Magnetrührers erfolgen und wird erst nach Abnahme des Zersetzungsgefäßes von der Apparatur quantitativ.

Die Werte für H_2 sind demnach sicher höher anzunehmen als es dem gefundenen Mittelwert von 2.08 entspricht.

β) Menge der löslichen Anteile

Quantitative Untersuchungen über die Anteile der eingesetzten Mengen, die sich nach der Reaktion in der THF-Lösung befinden, ergaben (Vers. 3-5) im Mittel Werte von:

$$\text{Na: } 32.2\%; \quad \text{B: } 31.8\%; \quad \text{protonakt. Teile: } 17.1\%.$$

Wie nicht anders zu erwarten, findet sich, bis auf geringe Fehler, in der Lösung der Rest des nicht als NaBH_4 vorhandenen Na und B; der Wert für die protonaktiven Teile in Niederschlag und Lösung zusammen liegt um 5.3% niedriger als es den eingesetzten protonaktiven Teilen entsprechen würde, wobei der Fehler in der Bestimmung des H_2 -Wertes der Lösung zu suchen sein dürfte.

γ) Mögliche Nebenreaktionen des Wasserstoffs

Die Möglichkeit, daß die zu gering gefundene Menge H_2 auf eine Hydrierung der Doppelbindung des im Reaktionsgemisch vorliegenden TPÄ zurückzuführen ist, kann ausgeschlossen werden, da bei Versuchen, bei denen nach der Umsetzung eine Zersetzung durch Wasser erfolgte, reines TPÄ zurückgewonnen wurde (Vers. 13-15, S.66). Etwa gebildetes Tetraphenyläthan bzw. Anlagerungsprodukte von BH_3 an die Doppelbindung des TPÄ hätten aber durch Wasser keine Hydrolyse zu TPÄ gegeben, so daß eine Veränderung des TPÄ während der Reaktion auszuschließen ist.

Andererseits wäre es noch möglich, daß vor der Analyse eventuell entstandene Borwasserstoffverbindungen mit dem Lösungsmittel abgezogen wurden und somit zu wenig Bor und Wasserstoff gefunden würde. Auch dieses ist jedoch auszuschließen, da Untersuchungen der flüchtigen Produkte weder B noch H_2 ergaben. Außerdem wurde bei den Analysen des Niederschlags und der Lösung das gesamte eingesetzte Bor wiedergefunden.

6. Diskussion der Ergebnisse

Die Versuche haben gezeigt, daß die vorgelegte Na-Lösung mit dem zugegebenen $BH_3 \cdot THF$ zunächst im Verhältnis 1 : 1 reagiert. Bei weiterer Zugabe von $BH_3 \cdot THF$ -Lösung zu dem dunkelbraunen Reaktionsgemisch ist nur noch eine kontinuierliche Aufhellung zu beobachten; weder optisch noch konduktometrisch ist ein weiterer Haltepunkt festzustellen. Aus der Änderung der Farbe von dunkelbraun nach gelb ergibt sich aber, daß bei Überschuß von $BH_3 \cdot THF$ mindestens ein weiteres, hell gefärbtes, borreicherer Produkt entstanden sein muß; bei Zugabe einer farblosen Lösung ohne weitere Reaktion könnte ja nur eine Verdünnung, nicht aber eine Farbänderung auftreten.

Nachfolgend werden nur die Verhältnisse beim Äquivalenzpunkt 1 : 1 betrachtet. Die Untersuchungen der borreicheren Produkte werden später beschrieben (vgl. S. 29 ff.).

Bei der Titration der Na-Lösung mit $BH_3 \cdot THF$ bis zum Verhältnis Na : B = 1 : 1 entsteht ein weißer, kristalliner Niederschlag, der durch Analyse und IR-Spektrum eindeutig als $NaBH_4$ identifiziert wurde und $\frac{2}{3}$ des eingesetzten Na und B enthält. In der dunkelbraunen Lösung, die sich bei Luftseinbruch schlagartig gelb färbt, finden sich je $\frac{1}{3}$ des eingesetzten Na und B, und zwar ebenfalls im Verhältnis Na : B = 1 : 1. Je nach Reaktionsverlauf kann es sich dabei um verschiedene Produkte handeln:

a) Möglichkeit der Bildung alkananaloger Produkte

Das erhaltene Verhältnis Na : B = 1 : 1 deutet an Hand der diskutierten Möglichkeiten auf die Entstehung von $Na_2B_2H_6$ bzw. ein anderes Produkt der "Bor-Alkanreihe" hin (vgl. S. 2). $Na_2B_2H_6$ kann es, wie bereits erwähnt (vgl. S. 7) nicht sein, da es sich bei dem ausgefallenen Niederschlag um $NaBH_4$ handelt, das bei einer summarischen Darstellung des $Na_2B_2H_6$ nicht entstehen dürfte:



Da zur Bildung der angenommenen höheren Glieder der "Alkanreihe" mehr Wasserstoff eingesetzt würde, als es dem im entstehenden Produkt vorliegenden Verhältnis $B : H = n : (2n + 2)$ entsprechen würde, kann die Bildung entweder unter H_2 -Entwicklung oder $NaBH_4$ -Ausfällung erfolgen:



Da während der Reaktion keine Wasserstoffentwicklung zu beobachten ist, kann nur noch die zweite Reaktionsmöglichkeit betrachtet werden. Bei weiterer Verfolgung zu höheren Homologen stellt man fest, daß im Verhältnis immer mehr $NaBH_4$ gebildet wird



so daß auf diese Weise bei einem bestimmten Produkt eventuell die bei der Reaktion gefundene Menge von 66.7 % ($\frac{2}{3}$) $NaBH_4$ zu erreichen wäre.

Eine aus den theoretischen Gleichungen ableitbare allgemeine Formel



zeigt aber, daß im Höchstfall 50 % des eingesetzten Na und B im $NaBH_4$ vorliegen können, da $x - 2$ ($NaBH_4$) nie größer werden kann als x (Na_x). Eine Bildung alkan-analoger Produkte kann also bei unserer Reaktion nicht stattgefunden haben.

b) Möglichkeit der Entstehung von Triboranat

Eine Reaktion unter Bildung von $NaBH_4$ und NaB_3H_8 , wie sie bei W.V.HOUGH⁹ beschrieben wurde, kann an Hand unserer Ergebnisse ebenfalls ausgeschlossen werden.

Einmal wäre das Verhältnis der Reaktionsteilnehmer nicht wie bei unseren Versuchen $Na : B = 1 : 1$, sondern $0.5 : 1$; zum andern liegen bei W.V.HOUGH die Produkte $NaBH_4$ und NaB_3H_8 im Verhältnis $1 : 1$ vor, also nie mehr als 50 % $NaBH_4$, was mit den von uns gefundenen Werten nicht zu vereinbaren ist.

Auch bei der Diskussion des Ablaufs der NaB_3H_8 -Entstehung kann zu keinem Zeitpunkt der Reaktion ein höherer $NaBH_4$ -Anteil als 50 % gefunden werden. - Lediglich für die nicht haltbare Annahme, daß nach dem ersten vollständigen Formelumsatz das nächste Atom Na mit neuem B_2H_6 unter Bildung von $NaBH_4$

und nicht frei existentem "BH₂" reagieren würde, könnten $\frac{2}{3}$ des eingesetzten Na im NaBH₄ zu finden sein:



Doch nicht nur das hierbei auftretende Verhältnis der Reaktionspartner von Na : B = 0.5 : 1 spricht gegen eine Ähnlichkeit dieser Formulierung mit unserer Reaktion, sondern auch die Tatsache, daß dabei nur $\frac{1}{3}$ des eingesetzten Bors im NaBH₄ vorliegen würde.

Es bestand eventuell noch die Möglichkeit eines intermediären Auftretens des NaB₃H₈; das in unseren Lösungen in äußerst reaktionsfähiger Form vorliegende Natrium könnte mit dem Triboranat weiterreagiert haben, woraus sich der höhere Na-Verbrauch unserer Titration erklären ließe. - Zur Klärung dieser Annahme untersuchten wir in einem Blindversuch (Vers. 48) die Einwirkung von Na-Lösung auf KB₃H₈·1/2 THF. Die Rotfärbung beim ersten zugegebenen Tropfen der Na-Lösung zeigte jedoch, daß keine Reaktion eintrat.

Auch eine Weiterreaktion der Na-Lösung mit dem bei W.V.HOUGH neben dem NaB₃H₈ entstandenen NaBH₄ ist ausgeschlossen, da bei unserer Umsetzung NaBH₄ in unveränderter Form anfällt. Außerdem wurde in einem Zusatzversuch festgestellt, daß sogar LiAlH₄, bei dem das Al ja noch zusätzliche d-Niveaus zur Besetzung durch Elektronen frei hätte, nicht mit der Na-Lösung reagiert (vgl. Vers. 49).

Eine Bildung von NaB₃H₈ ähnlich den Versuchen von W.V.HOUGH⁹ ist also bei unserer Reaktion auszuschließen.

c. Möglichkeit einer weitergehenden Dehydrogenierung

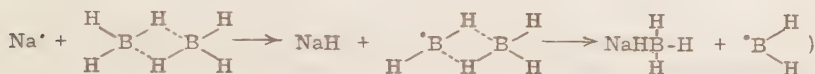
Als einzige Möglichkeit bleibt jetzt nur noch eine über das erste H am BH₃ hinausgehende Dehydrogenierung.

Ein genau den STOLBERG'schen Versuchen¹⁴ entsprechender Verlauf kann allerdings nicht angenommen werden. Dort wurde pro Halogen ein Äquivalent NaCl abgeschieden, was bei unseren Versuchen einem Verbrauch von 3 Na pro B-Atom entspräche und außerdem die Ausfällung von Bor zur Folge haben würde.

Das Ergebnis zeigt jedoch, daß pro eingesetztes B-Atom nur $\frac{2}{3}$ Moleküle NaBH_4 , also durch überschüssiges BH_3 komplexiertes NaH , entstanden sind, während die Lösung den Rest der Reaktionspartner als dunkelbraunes Produkt enthält. - (Die Möglichkeit, daß die braune Farbe ein Ergebnis einer Reaktion zwischen $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ und TPÄ sein könnte, wurde durch einen Blindversuch (Vers. 50) als nicht gegeben erkannt, konnte aber auch nicht erwartet werden.) -

α) Allgemeine Betrachtungen über die Entstehung von NaBH_4

Aus metallischem Natrium und einem Borwasserstoff kann eine Bildung von NaH und damit NaBH_4 immer nur dann erfolgen, wenn dabei gleichzeitig eine B-B-Synthese stattfindet. Die bei dem Entzug eines H aus dem Borwasserstoff entstehende Lücke (formal:



kann sich praktisch nur durch ein ähnliches Teilchen absättigen ($2 \text{H} - \dot{\text{B}} - \text{H} \longrightarrow \text{B}_2\text{H}_4$). Bei dieser Dehydrogenierung müssen pro gebildeter B-B-Bindung 2 NaH entstehen.

Sowohl die Bildung des $\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_6$ wie auch des NaB_3H_8 bestätigen diese Annahme. Beide Verbindungen haben eine B-B-Bindung, die durch Entstehung von je 2 NaH zustande kam. Beide NaH des $\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_6$ sind dabei vollständig für die Komplexierung des zu Grunde liegenden Borins verbraucht worden ($\text{B}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{NaH}$); bei der Darstellung des NaB_3H_8 ist ein NaH als NaBH_4 ausgefallen, während das zweite ebenfalls zur Komplexierung des Borans herangezogen wird ($\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{NaH}$).

β) Anwendung auf unsere Versuche

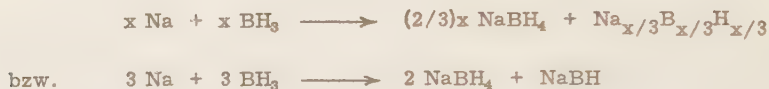
Bei unseren Versuchen muß man annehmen, daß pro B-Atom $\frac{2}{3}$ NaH , also $\frac{1}{3}$ B-B-Bindung, d.h., pro 3 B-Atome eine B-B-Bindung entstanden ist. Da aber nun $\frac{2}{3}$ des eingesetzten Bors zur Komplexierung des entstandenen NaH zu NaBH_4 verbraucht werden, kommt eine B-B-Bindung auf das restliche eine B, d.h., 2 B-B-Bindungen auf 2 B, was eine B-B-Doppelbindung oder eine Kette ergäbe.

γ) Summenformel des Produkts

Wie in den Analysen festgestellt wurde (vgl. S. 9), befindet sich in der Lösung neben Bor noch $\frac{1}{3}$ des eingesetzten Na, die gleiche Menge also wie das Bor.

Außerdem werden mit x eingesetzten "Molekülen" BH_3 $3x = 9x/3$ Atome H eingesetzt; im NaBH_4 befinden sich jedoch nur $(2/3)x \cdot 4 = 8x/3$ H-Atome; $x/3$ Atome H, also die gleiche Menge wie Bor und damit auch Natrium, müssen sich noch in der Lösung befinden.

Von der durchgeführten Reaktion läßt sich also eine allgemeine Gleichung aufstellen:



Das theoretisch formulierte lösliche Produkt müßte nach:



ein Analysenverhältnis von $\text{Na} : \text{B} : \text{H}_2 = 1 : 1 : 2.5$ ergeben, was den gefundenen Analysenwerten in etwa entspricht (vgl. S. 9). Auf den Fehler des H_2 -Wertes wurde ebenfalls bereits dort (vgl. S. 9) eingegangen.

δ) Diskussion einer Mehrfachbindungsstruktur

Wie aus den für die Entstehung von NaBH_4 (vgl. S. 13) abgeleiteten Verhältnissen hervorgeht, sollte es sich bei dem "NaBH" nicht um eine monomere Verbindung handeln. Zwei doppeltgebundenen B-Atomen bzw. einer höhermolekularen B-Kette oder einem B-Ring wären noch pro B-Atom je ein Na und H zuzuordnen. Da man dieses Na und H auch als neben dem NaBH_4 zusätzlich entstandenes Hydrid auffassen kann, muß bei seiner Entstehung eine weitere halbe B-B-Bindung entstanden sein. Für den Fall der doppeltgebundenen Boratome würde sich daher statt der Zweifach- sogar eine Dreifachbindung ergeben, wobei das resultierende "Dibor" in seinen Lücken durch 2 H^- abgesättigt wäre:



Zu diskutieren ist auch die Auflösung der Dreifachbindung unter Bildung freier Elektronenpaare, wobei allerdings neue Lücken auftreten würden, die dann aber durch andere Donoren (THF, TPÄ) aufgefüllt sein könnten:



ε) Diskussion einer Ketten- bzw. Ringstruktur

Bei Bor-Ketten oder -Ringen ergäben die zusätzlichen B-B-Bindungen alternde Doppelbindungen oder doppelt negativ geladene Ionen:

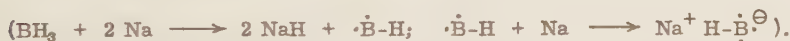


Gegen die Annahme längerer Ketten spricht die Tatsache, daß es bisher lange nicht gelang, mehrere Boratome aneinanderzufügen. Erst nach Abschluß der vorliegenden Arbeit berichtete H.NÖTH²¹ von der Darstellung einer Kette von 6 Boratomen, die allerdings nur mit NMe₂- als Liganden zustande kam.

Ein weiteres Argument gegen die Kettenstruktur sind die dabei auftretenden vielen benachbarten negativen Ladungen, die einen Zusammenhalt der Boratome ohne stabilisierende Liganden unwahrscheinlich machen.

ζ) Möglichkeit einer unvollkommenen Dehydrogenierung

Man könnte auch annehmen, daß das BH₃ nur bis zur Stufe des BH dehydrogeniert würde und so das in der Verbindung vorliegende Na und H nicht als NaH aufzufassen wäre. Dabei müßte dann die unvollständig dehydrogenierte Verbindung pro BH ohne Grund ein Na aufnehmen

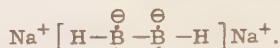


Eine solche Vorstellung ist nicht sehr wahrscheinlich, würde aber nach Dimerisierung der entstandenen "Verbindung" zum gleichen Ergebnis wie bei der Überlegung der aufgeklappten Dreifachbindung führen.

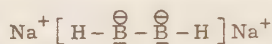
η) Diskussion der Bildung von monomeren Produkten

Obwohl durch die zusätzliche Bildung von NaH pro 3 Mol eingesetztes "BH₃" 3 NaH entstanden sind und somit nach Ausfällung von 2 B als NaBH₄ ein BH₃ durch 3 Na reduziert wurde, kann ein genauer Vergleich mit den Arbeiten von U.GRAF zu STOLBERG¹⁴ (SiCl₄ + 4 Na → Si + 4 NaCl) nicht gezogen werden. Eine Dehydrogenierung von BH₃ bis zur Stufe des B ist wohl denkbar, doch wäre dieses sicherlich unësslich. Im Gegensatz zum Silicium liegt beim Bor daher eine Komplexierung durch NaH vor, da das Produkt in THF sehr gut löslich ist.

Sollte nun bei der Reaktion nicht zunächst B-B-Verknüpfung, sondern ein vollständig dehydrogeniertes Teilchen B aufgetreten sein (2 entstandene NaH entsprechen dann nicht einer geknüpften B-B-Bindung, sondern 2 freien Elektronen), so müßte dieses durch ein NaH komplexiert sein ($\text{Na}^+ \text{H}-\ddot{\text{B}}^\ominus$); durch die unpaare Elektronenzahl ergibt sich jedoch zwangsläufig eine Dimerisierung zu



Eine Polymerisierung solcher Moleküle ist nun wegen der dabei auftretenden vielen benachbarten negativen Ladungen und der hohen Löslichkeit in THF unwahrscheinlich. Vielmehr wird eine Bildung von Elektronenpaaren auftreten



oder als einzige Möglichkeit der vollständigen Schalenauffüllung die Ausbildung einer Dreifachbindung



Wenn auch der Reaktionsablauf nicht eindeutig zu erklären ist, so weisen doch alle Deutungen immer wieder auf die beiden zuletzt angegebenen Formeln $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ für das in der Lösung entstandene braune Reaktionsprodukt hin, wobei n möglicherweise 1 oder eine andere kleine ganze Zahl ist (vgl. S. 15). Genauere Ergebnisse waren natürlich erst dann zu erwarten, wenn eine Aussage über eine eventuelle Beteiligung anderer Teilchen, wie z.B. THF oder TPÄ, an der Verbindung gemacht werden konnte, wozu die Isolierung des Produkts versucht werden mußte.

III. Versuche zur Isolierung des Reaktionsprodukts $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$

Nach den eingesetzten Substanzen können als Begleiter der löslichen Verbindung nur noch das Lösungsmittel THF und das zur Darstellung der Na-Lösung benötigte TPÄ in Frage kommen.

Da ein Lösungsmittel zur Isolierung einer Substanz auf jeden Fall entfernt werden muß, war zunächst eine eventuelle Bindung des THF an das Reaktionsprodukt zu untersuchen.

1. Diskussion einer Beteiligung von THF an der Verbindung

a) Allgemeines

Wegen der hohen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Reaktionsproduktes und des dadurch bedingten Arbeitens in Glasapparaturen mit Zerschlagventilen konnten gravimetrische Analysen nicht durchgeführt werden. Eine vollständige Erfassung der durch zerstörte Zerschlagventile auftretenden Glassplitter würde dabei nicht gelingen.

Die Untersuchung muß vielmehr so erfolgen, daß das THF zunächst abgezogen wird und dann der Rest der Verbindung mit einem stärkeren Donor behandelt wird. Ist THF noch an der Verbindung beteiligt, so müßte es durch den Donor ersetzt werden und in der Hochvakuum (HV)-Apparatur zu bestimmen sein.

b) Einwirkung von Trimethylamin NMe_3

α) Durchführung

Die Einwirkung des NMe_3 auf die vom THF befreite Substanz verlief ohne äußere Anzeichen. Man mußte also zur Verfolgung einer Reaktion die verbrauchte bzw. entwickelte Gas- bzw. Flüssigkeitsmenge messen.

Um gleichzeitig eine Aussage über die Temperaturbeständigkeit einer eventuell entstehenden Anlagerungsverbindung machen zu können, wurden die Verhältnisse bei -78°C und bei Zimmertemperatur untersucht.

β) Angelagerte Menge bei -78°C

Berechnungen über die bei -78°C auf dem Produkt zurückgebliebene Menge (Vers. 11) ergaben ein Verhältnis:

$$\text{NaBH} : \text{NMe}_3 = 1 : 1.77$$

γ) Angelagerte Menge bei Zimmertemperatur

Beim Auftauen bis auf Zimmertemperatur konnte eine Flüssigkeit abgezogen werden, die sich nach Untersuchung als ein Gemisch von NMe_3 und THF erwies.

Das Verhältnis der bei Zimmertemperatur nicht flüchtigen Anteile belief sich nach Trennung und Mengenbestimmung der abgezogenen Produkte auf:

$$\text{NaBH} : \text{NMe}_3 = 1 : 0.412$$

Das abgezogene THF stand zum eingesetzten Produkt im Verhältnis von:

$$\text{NaBH} : \text{THF} = 1 : 0.945$$

Während des ganzen Versuchs (Vers. 11) war keine Veränderung bei der eingesetzten Substanz zu beobachten.

8) Diskussion der Ergebnisse

Die Entwicklung von THF während des Versuchs zeigt, daß die ursprünglich eingesetzte Substanz pro Mol "NaBH" 1 Mol Lösungsmittel angelagert hatte. Dies könnte für die Formel des $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ sprechen, bei der die Dreifachbindung aufgeklappt ist (vgl. S. 14). Das freigesetzte THF bleibt bei -78°C allerdings noch bei der Verbindung (sein Dampfdruck ist bei dieser Temperatur noch zu gering für eine Kondensation) und geht erst bei höherer Temperatur über.

Während bei -78°C eine Anlagerung von fast 2 Mol NMe_3 pro Mol "NaBH" stattfindet, ist das NMe_3 bei Zimmertemperatur weitgehend aus der Verbindung abgezogen worden. Eine befriedigende Erklärung für diese geringe Anlagerungsfähigkeit des NMe_3 nach Verdrängung des THF kann nicht gegeben werden, ebenso nicht für den nach der angenommenen Formel zu hohen Wert der Addition bei -78°C .

Da die Verbindung während der Reaktion keine Veränderung aufwies, läßt sich aber sagen, daß das $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ nach Abzug des Lösungsmittels zwar dieses noch zurückhält, aber auch ohne Auffüllung der Lücken, möglicherweise allein durch die Anwesenheit des TPÄ, stabil ist.

c) Einwirkung von Pyridin

Um zu erkennen, ob ein stärkerer Donor als das NMe_3 die Rolle des THF übernehmen kann, wurde Pyridin auf die vorher mit NMe_3 behandelte Substanz aufkondensiert (Vers. 12). Bei einer auftretenden Farbänderung ins Karminrote wurde auch tatsächlich noch bei der Substanz verbliebenes NMe_3 verdrängt, allerdings nur eine verschwindend geringe Menge. Eine Bestimmung des überschüssigen, schwerflüchtigen Pyridins ergab, daß ein großer Teil desselben bei ZT nicht mehr abziehen war ($\text{NaBH} : \text{Pyr.} = 1 : 3.04$. Das stöchiometrische Verhältnis ist wohl mehr zufällig. Die schwerere Flüchtigkeit des Pyridins ist dadurch zu erklären, daß durch gelöste Stoffe der Dampfdruck desselben noch mehr erniedrigt wurde und nicht mehr zur Kondensation bei ZT ausreicht.). Ein Abdestillieren bei höheren Temperaturen hätte aber keine Vergleichswerte mehr zugelassen. Eine Anlagerung von Pyridin in diesem hohen Verhältnis erscheint aber doch etwas unwahrscheinlich.

Festgestellt werden konnte bei diesem Versuch also, daß die Basen keine festen Anlagerungsprodukte bilden, was auch daraus zu ersehen war, daß im Gegensatz zum $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (vgl. S. 45) eine Zersetzung der Substanz unter H_2 -Entwicklung ($\text{Na} : \text{H}_2 = 1 : 2.18$) und Entfärbung ohne Schwierigkeiten gelang.

Eine Befreiung der Substanz von THF durch einfaches Abkondensieren ist also nicht zu erreichen; da aber THF bei einer weiteren Untersuchung nicht stört, wurden keine weiteren Trennungsmethoden angewandt.

2. Diskussion einer Beteiligung von TPÄ an der Verbindung

Um die Substanz von TPÄ zu trennen, bieten sich im Prinzip drei Wege an, die auf der Verschiedenheit der Löslichkeit der Substanzen bzw. deren Derivaten und der unterschiedlichen Flüchtigkeit beruhen.

a) Trennungsversuch durch Verwendung verschiedener Lösungsmittel

α) Wasser

Da ein Vergleich mit anderen Borwasserstoffsalzen (NaBH_4 ²², NaB_3H_8 ⁹, $\text{NaB}_{10}\text{H}_{13}$ ²³, $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ ²⁴, $\text{Rb}_2\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ²⁵) zeigte, daß diese Verbindungen in Wasser löslich und darin weitgehend beständig sind und andererseits TPÄ in Wasser unlöslich ist, versprach die Anwendung dieses Lösungsmittels eventuell eine Trennung unserer Substanz vom TPÄ.

Die Versuche (Vers. 13-15) zeigten allerdings, daß das $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ gegen dest. Wasser nicht beständig ist. Es tritt unter Wasserstoffentwicklung sofort Gelbfärbung auf, wobei sich erwartungsgemäß TPÄ abscheidet. - Für eine Trennung der Substanz vom TPÄ ist also Wasser, wie auch ein anderes protonisches Lösungsmittel (z.B. ROH) wegen der Zersetzung des $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ nicht zu verwenden.

Die beobachtete H_2 -Entwicklung ergab, je nach Reaktionsdauer, nur etwa $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der bei vollständiger Zersetzung zu erwartenden Wasserstoffmenge, kam aber bei keinem definierten Punkt ganz zum Stillstand. Die zu geringe H_2 -Entwicklung bei der Zersetzung durch Wasser kann durch verschiedene Bindungsarten im $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ hervorgerufen werden (B-H, B-B).

β) Äthyläther

Es kamen somit wegen der Empfindlichkeit der Substanz nur noch inerte Lösungsmittel in Frage, die z.B. in den Äthern zu finden sind. Da THF, wie die Reaktion zeigt, nicht zur Trennung führt, war ein Versuch mit dem weniger

polaren Äthyläther zu machen, der eine salzartige Verbindung, wie sie das $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ darstellen könnte ($\text{B}_2\text{H}_2^{--} 2 \text{Na}^+$), eher zur Ausfällung bringen würde.

Das Ergebnis zeigte jedoch, daß durch Zugabe von $\text{Ät}_2\text{O}$ ($\text{Ät} = \text{C}_2\text{H}_5$) auf einen vom THF befreiten Lösungsanteil zwar ein weißer Niederschlag (NaBH_4) zurückbleibt, die dunkelbraune Farbe und damit das eigentliche Produkt sich aber im Äther lösen (Vers. 16).

IR-Spektren des ätherlöslichen und ätherunlöslichen Anteils zeigen jeweils noch die Banden des TPÄ; im Spektrum des ätherunlöslichen Teils findet man außerdem noch die Banden des NaBH_4 . Obwohl andere Forscher^{26, 27} NaBH_4 als weitgehend unlöslich in THF bezeichneten bzw. es darin sogar quantitativ von anderen Produkten abtrennten, konnten wir in THF-Lösungen öfter noch IR-spektroskopisch NaBH_4 nachweisen; erst durch $\text{Ät}_2\text{O}$ war es quantitativ zu entfernen (vgl. Spektren 2, 3, 4).

Eine Darstellung der Substanz in Äther ist allerdings nicht gut durchzuführen, da sich in diesem Lösungsmittel das TPÄ nur schwer löst und Umsetzungen in THF bessere Ergebnisse zeigen²⁸. Ein größerer Fehler in der NaBH_4 -Bestimmung ist aber wegen der geringen Löslichkeit in THF nicht zu erwarten, so daß aus Gründen der Zweckmäßigkeit THF als Lösungsmittel beibehalten wurde.

Da also TPÄ, wenn auch nur schlecht, ebenfalls wie das $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ in $\text{Ät}_2\text{O}$ löslich ist, konnte eine Trennung damit nicht erreicht werden; es mußte vielmehr ein noch weniger polares Lösungsmittel versucht werden.

γ) Benzol

Als vollständig symmetrisches Molekül kann Benzol kein Dipolmoment besitzen und muß demnach zur Ausfällung salzartiger Verbindungen besonders geeignet sein.

Wie jedoch schon in Äther, so löst sich das $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ auch in Benzol mit dunkelbrauner Farbe (Vers. 16). Da auch TPÄ in Benzol sehr gut löslich ist, kann also auf dem Weg verschiedener Löslichkeiten keine Trennung der beiden Substanzen erreicht werden.

b) Versuch zur Trennung der Substanz vom TPÄ durch Überführen in eine schwerlösliche Verbindung

Eine weitere Möglichkeit der Trennung bestand darin, das $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ in eine schwerlösliche Verbindung zu überführen. Am geeignetsten ist dafür die Einwir-

kung des nur stark ionische Salze bildenden Tetramethylammonium-Kations NMe_4^+ . Auch bei anderen ätherlöslichen Borwasserstoffsalzen ($\text{NaB}_{10}\text{H}_{13}$) gelingt die Darstellung eines äther- und wasserunlöslichen, stabilen $\text{NMe}_4\text{B}_{10}\text{H}_{13}$ ²³.

Bei unseren Versuchen hingegen kam es bei Einwirkung von NMe_4J (Vers. 17) auf eine THF-Lösung von $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ zu keinerlei Änderung der dunkelbraunen Farbe der Lösung. Der Niederschlag von überschüssigem NMe_4J blieb ebenfalls weiß. Ein Lufteinbruch verhinderte eine weitere Verfolgung des Versuchs, erbrachte aber durch die sofortige Gelbfärbung der Lösung den Beweis, daß durch das NMe_4^+ keine Stabilisierung des Produkts eingetreten war.

Da anzunehmen ist, daß bei einer Reaktion von NMe_4^+ mit der Substanz unter Bildung einer schwerlöslichen Verbindung entweder Farbänderung oder Ausfällung des dunkelbraunen Produkts hätte erfolgen müssen, schlossen wir, daß keine Reaktion zu dem erhofften Salz $(\text{NMe}_4)_2\text{B}_2\text{H}_2$ eingetreten war. Es besteht außerdem die Möglichkeit, daß eine Reaktion deshalb ausbleibt, weil das Me_4NJ in THF unlöslich ist; eine Umsetzung in Wasser ist aber wegen der Empfindlichkeit des $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ nicht durchzuführen.

c) Trennungsversuch durch Sublimation

A.STOCK hatte festgestellt, daß das von ihm dargestellte $\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_6$ ⁴ und $\text{K}_2\text{B}_2\text{H}_6$ ⁵ bei hohen Temperaturen stabil und außerdem zu sublimieren war. Eine Veränderung unserer Verbindung beim Erhitzen war also nicht unbedingt zu erwarten.

Wenn sich nun TPÄ im Vakuum unzersetzt absublimieren ließ, war es möglich, daß bei verschiedener Flüchtigkeit eine Trennung des TPÄ von der Substanz zu erreichen war.

α) Vorversuch

Ein Blindversuch (Vers. 18) zeigte, daß TPÄ bei 220°C im HV vollständig zu sublimieren ist; diese Methode diene daraufhin auch zur zusätzlichen Reinigung des TPÄ.

β) Durchführung

Bei den eigentlichen Versuchen (Vers. 19) verwendeten wir nur ätherlösliche Proben von $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$, bei denen zur Darstellung dieser Verbindung ein vorher 2mal sublimiertes TPÄ eingesetzt wurde. Andernfalls könnte man durch beim Erhitzen eventuell verkohlende Reste zu falschen Schlüssen über die Farbe des unter Umständen nichtflüchtigen Rückstandes verleitet werden.

Wie zu erwarten, wurde bei der Sublimation zunächst eine weiße Substanz freigesetzt, die sich durch Mischschmelzpunktsbestimmung als reines TPÄ erwies. Übersichtsmäßige Bestimmungen zeigten aber, daß nicht das gesamte eingesetzte TPÄ durch Sublimation zurückzugewinnen war, obwohl die Temperatur um 20° über die Sublimationstemperatur des reinen TPÄ gesteigert wurde.

g) Niederschlag

Versetzt man den Rückstand mit Äther, so erhält man zwar wieder, wie vor der Sublimation, eine dunkelbraune Lösung, außerdem aber einen schwarzen Niederschlag. Er färbt sich bei Berührung mit Luft braungrün und enthält nach Analyse den größten Anteil (etwa 80%) der eingesetzten Menge $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ neben organischer Substanz.

Bei diesem Produkt konnte es sich wegen der Ätherunlöslichkeit nicht um das vorher eingesetzte $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ handeln. Eine Aufklärung über die gesuchte Verbindung durch Analyse dieser beim Erhitzen wahrscheinlich aufgetretenen verschiedenen Zersetzungsprodukte erscheint daher unwahrscheinlich. Die Rückstände wurden lediglich an der Luft auf ihr Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel geprüft, eine genauere Untersuchung aber für unzweckmäßig gehalten.

h) Lösung

Ergebnisse über den interessierenden löslichen Anteil waren nur sehr ungenau zu erhalten. Zur Analyse des vom überschüssigen TPÄ befreiten dunkelbraunen, ätherlöslichen Produktes mußte nämlich wegen der Luftempfindlichkeit des $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ mit Zerschlagventilen im Vakuum gearbeitet werden, wobei durch den Verlust der beim Zerschlagen entstandenen Glassplitter keine exakte Wägung möglich war. Ein Versuch, den ungefähren Anteil des zurückgebliebenen TPÄ zu bestimmen, erbrachte ein Verhältnis der Bestandteile von

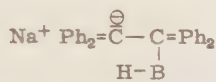
$$\text{TPÄ} : \text{Na} : \text{B} : \text{H}_2 = 1.13 : 1.3 : 1 : 2.11$$

Bei diesem, durch die versuchte Sublimation erhitzten Produkt, erwies sich eine analytische Na- und B-Bestimmung als äußerst schwierig. Ein genauer Umschlagpunkt war nicht festzustellen, außerdem verblaßte die Farbe der Indikatoren nach jeweils kurzer Zeit. Obwohl also die Verhältnisse, abgesehen von dem ziemlich großen Fehler des Na : B-Verhältnisses, einigermaßen ganzzahlig sind, kann man sich auf das Ergebnis wegen der vielen aufgezeigten Fehlermöglichkeiten nicht allzusehr verlassen.

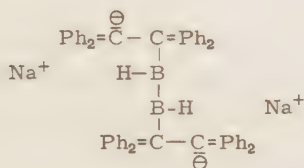
ε) Diskussion der Ergebnisse

Als wesentlichstes Ergebnis des Isolierungsversuches des postulierten $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ kann man die Tatsache werten, daß man nunmehr eine Beteiligung des TPÄ am Aufbau der zu untersuchenden Substanz NaBH annehmen muß. Man könnte sich unter Umständen eine ähnliche Verbindung wie das $\text{Na}_2\text{TPÄ}^{11}$ vorstellen, was dann auch die tiefe Farbe der Substanz erklären könnte.

Eine einfache Bindung eines B an das TPÄ ist nicht wahrscheinlich, da dabei ungepaarte Elektronen am Bor stehen würden:



Einleuchtender ist schon die Vorstellung zweier solcher Reste, die zusammen ein



bilden würden.

Außer der Anwesenheit des TPÄ im nicht sublimierbaren Rückstand und der Besonderheit der dunkelbraunen Farbe, die bisher bei einem Borwasserstoffsaltz noch nie beobachtet wurde ^{9, 23, 24, 29}, spricht auch die überraschend hohe Löslichkeit der Substanz für eine Beteiligung des TPÄ am Aufbau des $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$, wobei über die Art der Bindung allerdings keine genauen Angaben gemacht werden können.

Daß es sich bei dem ätherlöslichen Teil des Sublimationsrückstandes um die gleiche Verbindung handelt, die vor der Sublimation in ätherischer Lösung vorgelegen hat, läßt sich schon aus der Ätherlöslichkeit ableiten. Außerdem hat das Produkt die gleiche Farbe beibehalten, die es vor der Hitzebehandlung zeigte. Auch einige Reaktionen, wie z.B. die Einwirkung von Methanol oder Säuren, zeigten mit der H_2 -Entwicklung eine Analogie zum $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$. Ein weiterer Anhaltspunkt in dieser Richtung ist auch der Versuch der quantitativen Analyse, die in etwa ein ähnliches Verhältnis ergab, ebenso wie die Tatsache, daß das Produkt genau wie das $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ mit Diboran unter Gelbfärbung reagiert (vgl. S. 39).

Da also in diesem Versuch eine für zunächst möglich gehaltene quantitative Trennung des $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ vom TPÄ wegen der Beteiligung an demselben nicht möglich ist, wurde bei den weiteren Experimenten auf die Sublimation verzichtet und die Substanz mit TPÄ zusammen untersucht. Außerdem erfolgte bei der Sublimation eine teilweise Zersetzung der Verbindung (vgl. S.22).

3. Versuche zur Ausfällung der komplexierten Verbindung

Nachdem eine Trennung der Substanz vom TPÄ wegen der Beteiligung des Kohlenwasserstoffs an der Verbindung nicht zu erreichen war, mußte man Versuche zur Gewinnung der komplexierten Verbindung durchführen.

Es war zu versuchen, ob durch Erhöhung der Konzentration eine Ausfällung des Produkts aus der Ätherlösung gelingt. Dies wäre dann der Fall, wenn die zu untersuchende Substanz sich ähnlich wie $\text{Na}_2\text{TPÄ}$ in Äther nur bis zu einem gewissen Sättigungsgrad löst, der aber wegen der geringen Konzentration an $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$, die auf die bisherige Weise zu gewinnen war, nie erreicht wurde.

Praktisch bedeutete das, daß entweder in der gleichen Lösungsmittelmenge mehr Substanz dargestellt, oder die gleiche Konzentration wie bisher, aber in größeren Ansätzen mit anschließendem Einengen angestrebt werden mußte.

a) Darstellung mit katalytischer Menge TPÄ

α) Ausführung

Zunächst war zu versuchen, die größere Menge der fraglichen Verbindung zur Vermeidung eines zu großen TPÄ-Überschusses mit katalytischer Menge TPÄ darzustellen. Dabei würde durch kontinuierliche Einwirkung von Diboran auf eine Na/TPÄ-Lösung geringer Konzentration TPÄ freiwerden und dieses mit überschüssigen Na-Stückchen dauernd neue Na/TPÄ-Lösung nachbilden.

Bei Gelingen dieser Methode hätte man somit ausreichend Substanz für Untersuchungen zur Verfügung, ohne zur Gewinnung einer Probe jedes Mal wieder die durch die schwierige Gehaltsbestimmung der $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung mit Fehlerquellen behaftete Darstellung durchführen zu müssen und gleich durch die Ausfällung des NaBH_4 zwei Drittel des eingesetzten Materials zu verlieren. Außerdem läge im Reaktionsgemisch nur sehr wenig TPÄ im Vergleich zur gesuchten Verbindung vor.

β) Ergebnis

Kurz nachdem das Verhältnis BH_3 : TPÄ = 2 : 1 (ein TPÄ kann maximal zwei Na binden ¹⁴) erreicht war, entfärbte sich die Lösung, die erst nach längerem Rühren ohne weitere B_2H_6 -Zugabe wieder die rote Farbe zeigte. Bei fortgesetzter Einwirkung von B_2H_6 erfolgte jeweils Entfärbung, die nach etwas B_2H_6 -Überschuß über das Äquivalenzverhältnis 2 : 1 hinaus erst nach Tagen wieder rückgängig zu machen war; eine Weiterreaktion mit überschüssigem Na hat also nicht stattgefunden.

Es scheint somit, daß das Na entweder durch das ausfallende NaBH_4 oder durch Reaktion mit THF an der Oberfläche angegriffen wird und so nicht mehr in der Lage ist, mit dem TPÄ die Additionsverbindung zu bilden. Weiterhin kann auch durch den zur Stabilisierung der entstandenen Verbindung erfolgten Verbrauch von TPÄ ein Ende der Reaktion eintreten.

Eine größere Menge der gewünschten Verbindung war auf diese Weise also nicht zu erhalten. (Vers. 20)

b. Darstellung mit größeren Mengen Ausgangsmaterial

Einen anderen Weg, eine größere Menge des zu untersuchenden $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ zu erhalten, sahen wir noch darin, mit größeren Mengen Ausgangsmaterial zu arbeiten. Die Größe der handlichen Kolben, mit denen ja nach der Darstellung auch noch Filtrationen u.ä. durchgeführt werden müssen, setzt jedoch bald eine Grenze. Um beispielsweise 1 g (30 mMol) der gewünschten Verbindung "NaBH" zu erhalten, müßte man mit mindestens 500 ml Na/TPÄ/THF-Lösung beginnen, in der etwa 100 mMol Na gelöst wären, von denen 66.7 mMol ($\frac{2}{3}$) durch das ausfallende NaBH_4 verloren werden.

Der Hauptnachteil bei diesen Versuchen lag jedoch darin, daß die Substanz äußerst empfindlich ist und unter Stickstoff nicht lange unverändert haltbar ist. Eine Ausführung dieser größeren Ansätze im Vakuum konnte somit wegen der anschließenden Filtration und der vielen Schliffverbindungen nicht erreicht werden. (Vers. 21)

IV. Versuche zur Charakterisierung des Reaktionsproduktes $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$

1. Eigenschaften

Nachdem eine Trennung der eigentlichen Substanz vom überschüssigen TPÄ nicht erreicht werden konnte, waren spezifische Untersuchungen an der Verbindung, wie z.B. Molekulargewichtsbestimmungen u.ä. nicht durchzuführen.

Man kann also nur Aussagen über die Eigenschaften machen, die durch überschüssiges TPÄ nicht beeinträchtigt werden. Es sind dies die dunkelbraune Farbe der Substanz, die bei bisher bekannten Borwasserstoffsalzen nicht beobachtet wurde ^{9, 23, 24, 29} und die ebenfalls überraschend hohe Löslichkeit in Äthern und Benzol, die einen starken Salzcharakter der Verbindung ausschließen. Während auch Na-Salze anderer Borwasserstoffe in Äthyläther löslich sind ^{9, 23, 24, 29}, werden über ihr Verhalten in Benzol allerdings keine Daten angegeben, so daß man keine direkten Vergleichsmöglichkeiten hat.

Im weiteren Gegensatz zu den bekannten Borwasserstoffsalzen steht die überaus große Empfindlichkeit unserer Substanz gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit, die bereits bei längerem Stehen unter nachgereinigtem Stickstoff zu leichter Entfärbung führt.

IR-Spektren des Gemisches zeigen keine charakteristischen Banden außer denen des TPÄ (vgl. Spektrum 4).

Da die spezifischen Untersuchungen nicht möglich waren, mußten zur weiteren Aufklärung Reaktionen mit dem Gemisch der Substanz mit TPÄ durchgeführt werden.

2. Einwirkung von Trimethylaminhydrochlorid NMe_3HCl

a) Vergleich mit der Zersetzung durch Wasser

Wenn das $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ bei Einwirkung protonischer Substanzen je nach Reaktionsbedingungen zu verschiedenen Zersetzungsprodukten führt, sollte es möglich sein, durch Zugabe von Donoren die Zwischenprodukte zu stabilisieren und auf diese Weise nach eventueller Abspaltung eines NaH B-N-Verbindungen zu erhalten.

Daß bei der Hydrolyse Zwischenprodukte gebildet werden, zeigen die Zersetzungsversuche mit Wasser (vgl. S.19), bei denen nur ein Drittel bis die Hälfte der Menge H_2 entwickelt wird wie durch die Einwirkung von HCl .

Durch die Hydrolyse wird die Lösung alkalisch, wobei in diesem Milieu die Zersetzung unter Umständen bei einem bestimmten Zwischenprodukt endet, während eine reaktionsträgere Bindung erst bei Einwirkung von Protonen gespalten wird.

Im alkalischen Bereich ist zunächst an eine Spaltung der B-B-Bindung zu denken. Bei der Annahme einer B-B-Dreifachbindung müßte pro B-B-Bindung 1 Mol H_2 entstehen, d.h., 3 Mole H_2 pro 2 B, was $\frac{3}{5}$ der durch saure Hydrolyse entstandenen H_2 -Menge entspräche (vgl. S. 14). Der Höchstwert der Zersetzung durch Wasser liegt jedoch, vielleicht durch zeitlich zu kurze Einwirkung, nur bei $\frac{1}{2}$ der zu erwartenden Gesamtmenge H_2 .

Eine alleinige Zersetzung einer B-H-Bindung im " $NaBH$ " ergäbe $\frac{2}{5}$ des durch saure Hydrolyse freigesetzten Wasserstoffs:



(vgl. S. 14). Dieser Wert würde mit den Werten der bei der Zersetzung durch Wasser erhaltenen H_2 -Menge ($\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$, vgl. S. 19) eher übereinstimmen.

b. Anwendung auf NMe_3HCl

Es war also zu untersuchen, ob bei Einwirkung von NMe_3HCl die reaktionsfähigere Bindung durch NMe_3H^+ unter H_2 -Entwicklung angegriffen würde. Dabei sollte bei der daraus entstehenden Substanz sofort das freiwerdende NMe_3 die - durch das eventuell abgespaltene H^- auftretende - Elektronenlücke unter Bildung einer stabilen B-N-Verbindung besetzen; aus der Menge des entstehenden Wasserstoffs und aus eventuell entstehenden flüchtigen Produkten könnte auf den Zustand der ursprünglichen Substanz geschlossen werden.

c. Ausführung des Versuchs

Der Versuch (Vers. 22), bei dem zur Vermeidung überschüssiger H^+ -Ionen über das Verhältnis $HCl : NMe_3 = 1 : 1$ hinaus, das feste $NMe_3 \cdot HCl$ direkt auf die eingefrorene THF-Lösung des $(Na_2B_2H_2)_n$ gegeben wurde, zeigte beim Auftauen auch die erwartete Gasentwicklung. Außerdem verfärbte sich die zunächst dunkelbraune Lösung nach gelbgrün.

Nach Abpumpen des entstandenen H_2 sollten die flüchtigen Produkte durch fraktionierte Kondensation getrennt und anschließend untersucht werden.

d. Ergebnis

Als flüchtigste Substanz erhielten wir neben H_2 eine geringe Spur Flüssigkeit, die bei $-105^\circ C$ noch Dampfdruck zeigte. Die Menge reichte allerdings nicht einmal für eine Tensionsmessung aus, so daß eine Analyse nicht möglich war.

Die restliche Menge des flüchtigen Produktes erwies sich als THF. Eine zusätzliche Bestimmung auf Bor verlief negativ. Bei der Reaktion ist also kein flüchtiges, B-haltiges Produkt entstanden. Das Fehlen größerer Mengen NMe_3 unter den flüchtigen Produkten läßt darauf schließen, daß sich dieses wie erwartet an durch Zersetzung entstandene Produkte angelagert hat.

Im Gegensatz zu reinen B-H-Verbindungen - $(BH_3)_2 + HCl \rightarrow$ keine Reaktion - reagiert das $(Na_2B_2H_2)_n$ aber mit nichtwässrigem H^+ unter H_2 -Entwicklung. Die Messung des entstandenen H_2 , wie auch die Untersuchung des nichtflüchtigen Rückstands scheiterte, da jeweils ein Bruch des betreffenden Apparaturteils auftrat.

3. Einwirkung von Trimethylchlorsilan Me_3SiCl

a) Ansetzung des Versuches

Arbeiten von N.C.GOODSPEED und R.T.SANDERSON zeigten, daß bei Einwirkung von Alkaliboranaten auf Me_3SiCl keine Reaktion zu beobachten ist, während durch $Al(BH_4)_3$ eine Reduktion zu Me_3SiH , Me_2SiH_2 und Me_4Si erfolgt³⁰. Dabei besteht ein Unterschied darin, daß es sich bei den Alkaliboranaten um diskrete BH_4^- -Anionen handelt, während in den Boranaten mit Metallatomen höherer Elektronegativität, wie z.B. dem Aluminiumboranat, eine Wasserstoffresonanzbrückenbindung zwischen Bor und dem Metallatom besteht.

Es lag nun nahe, zu versuchen, ob durch die Einwirkung von Me_3SiCl auf das $(Na_2B_2H_2)_n$ eine Entscheidung über die Art der B-H-Bindung getroffen werden kann, d.h., ob die Bindungsverhältnisse im $(Na_2B_2H_2)_n$ mehr mit denen im $NaBH_4$ oder mehr mit denen des $Al(BH_4)_3$ zu vergleichen sind.

b. Durchführung

Bei der im Vakuum durchgeführten Reaktion (Vers. 23) war zunächst eine leichte Gasentwicklung festzustellen, ebenfalls ein Hellerwerden der Lösung und schließlich eine Vermehrung des weißen Niederschlags, der bereits vorher beim Abziehen des Großteils des THF aufgetreten war. Im Niederschlag waren

dunkle Stellen zu beobachten, während die Lösung eine rotorange Färbung annahm.

Da zur Aussage über die Bindungsverhältnisse nur die Entstehung von Me_3SiH von Interesse war, wurden lediglich diejenigen flüchtigen Produkte untersucht, die bei -78°C noch Dampfdruck besitzen. THF, Me_3SiCl und also auch eventuell aus beiden entstandene Ätherspaltungsprodukte $\text{Me}_3\text{Si-O}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$, sind bei dieser Temperatur nicht mehr flüchtig.

c) Ergebnis

Nach langwieriger Trennung konnte ein Tropfen einer Flüssigkeit von der -78°C -Tension von 6.4 Torr (theor. für Me_3SiH : 6.7 Torr ³¹ neben einer geringen Menge flüchtigerem Produkt erhalten werden. Beide Anteile erwiesen sich jedoch zu wenig für eine Molekulargewichtsbestimmung, so daß die Entstehung des Me_3SiH nur als wahrscheinlich angesehen werden kann.

Während dieses Ergebnis mehr für einen Vergleich mit dem $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ gesprochen hätte, haben neuere Untersuchungen ³² ergeben, daß auch LiBH_4 in THF mit Me_3SiCl reagiert; ein Unterschied zwischen dem Verhalten der Alkaliborate und dem des $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ ist also bei dieser Reaktion nicht mehr anzunehmen. Der Versuch zeigte somit lediglich, daß durch das $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ eine Reduktion des Me_3SiCl erfolgt.

Bei dem flüchtigeren Produkt könnte es sich um das bei der Reaktion zwischen Me_3SiCl und $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ ³⁰ ebenfalls auftretende Me_2SiH_2 handeln, was eine Bestätigung für die angenommene Umsetzung wäre. Eine Untersuchung (0°C -Tension) des Produkts war wegen der geringen Menge allerdings nicht durchzuführen.

V. Titration von vorgelegter $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ -Lösung mit Na-Lösung

1. Ansetzung der Versuche

Wie bereits erwähnt (vgl. S. 10), sind bei der Reaktion von Na-Lösung und $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ -Lösung im Bereich des Bor-Überschusses (gelbe Farbe) weitere Verbindungen zu erwarten.

Möglicherweise waren nun diese Verbindungen bei ständigem BH_3 -Überschuß eher zu erfassen. Ein Versuch, $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ -Lösung vorzulegen und mit Na-Lösung zu titrieren, sollte zu diesem Ziel führen.

Es ging dabei hauptsächlich um die Erkennung eines Umschlags von der gelben Farbe auf dunkelbraun, der im umgekehrten Falle nicht beobachtet werden konnte. Sollte auch hierbei dieser Umschlagspunkt und damit die Zusammensetzung der gelben Verbindung nicht festzustellen sein, bestünde noch die Möglichkeit, daß die Reaktion beim von W.V.HOUGH⁹ angegebenen Verhältnis Na : B = 1 : 2 zum Stillstand kommt. Ferner könnte es auch der Fall sein, daß auch von dieser Seite das bereits bei der umgekehrten Titration erhaltene Endprodukt $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ auftreten könnte; es wäre somit gleichzeitig eine Kontrolle der Ergebnisse der umgekehrten Titration

2. Reaktionsablauf

Die roten Tropfen der zugegebenen Na-Lösung wurden nicht vollständig entfärbt. Mit steigendem Na-Verbrauch färbte sich die vorgelegte Lösung erst hellgelb, dann zunehmend dunkler, bis sie kurz vor dem Äquivalenzpunkt eine tief dunkelbraune Farbe aufwies. Ein Umschlag zu rot ist optisch nur sehr schwer zu erkennen.

Von Anfang an trat in der Reaktionslösung auch eine Trübung auf, die sich bald in einen weißen, kristallinen Niederschlag verwandelte.

Die Schwierigkeiten bei der Durchführung waren die gleichen wie bei der umgekehrten Titration und sind dort bereits beschrieben (vgl. S. 5).

3. Titration mit optischer Bestimmung des Äquivalenzpunktes

Der durch optische Bestimmung festgestellte Umschlagspunkt von dunkelbraun nach rot erbrachte tatsächlich andere Verhältniszahlen als bei der umgekehrten Titration. Die Werte (Vers. 24-33) zeigten geringeren Na-Verbrauch an.

$$\text{Mittel: Na : BH}_3 = 1.66 : 2$$

4. Titration mit konduktometrischer Bestimmung des Äquivalenzpunktes

Um auch hier die optisch erhaltenen Werte zu überprüfen, führten wir bei dieser Titration ebenfalls Leitfähigkeitsmessungen durch, wobei durch ein Wasserbad die Temperatur konstant gehalten wurde.

Bei Zugabe der Na-Lösung stieg die Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches, bis sie zwischen den extremen Verhältnissen Na : B = 0.3 : 2 (Vers. 36) und 0.55 : 2 (Vers. 35) einen ersten Höchstpunkt erreicht hatte. Darauf erfolgte ein

langsamer Abfall bis zu einem zweiten Knickpunkt, der im Mittel (Vers. 34-37) bei



lag und ungefähr mit dem optisch erkennbaren Umschlagspunkt übereinstimmte.

Bei weiterer Zugabe von Na-Lösung erfolgte ein stetiges Ansteigen der Leitfähigkeit bei gleichbleibender roter Farbe. Eine weitere Reaktion war also nicht zu beobachten.

5. Untersuchung der Reaktionsprodukte

Niederschlag und Lösung wurden beim Äquivalenzpunkt mittels einer Fritte getrennt und einzeln untersucht.

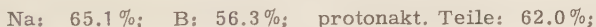
a) Niederschlag

Analysen des weißen Niederschlags ergaben im Mittel (Vers. 28, 30-33) Verhältnisse von



Im IR-Spektrum des Niederschlags fanden sich wieder neben schwachen OH^- -Banden nur die Banden des BH_4^- bei 2380, 2300, 2230 und 1130 cm^{-1} , so daß es sich in Analogie zu der umgekehrten Titration bei dem Rückstand um NaBH_4 handelte ²⁰ (vgl. S.8).

Mengenbestimmungen (Vers. 30-33) der im Niederschlag vorhandenen Anteile der eingesetzten Reaktionspartner beliefen sich im Mittel auf:



Der ausgefallene Anteil beläuft sich also wieder auf $\frac{2}{3}$ der an Na eingesetzten Menge, entsprechend den Verhältnissen der umgekehrten Reaktion.

Da in diesen Versuchen mehr Bor zum Umsatz kam als Natrium, ist bei einer Verbindung, die gleiche Mengen Na und B enthält, natürlich der prozentuale Anteil im Produkt, bezogen auf die eingesetzte Menge, bei B kleiner als bei Na.

b) Lösung

Die dunkelbraune Lösung hellte sich bei Berührung mit Luft bzw. Feuchtigkeit sofort auf, war also ebenso empfindlich wie die Lösung von $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$.

Analysen (Vers. 29-33) ergaben im Mittel das Verhältnis:

$$\text{Na} : \text{B} : \text{H}_2 = 1 : 1.48 : 2.98$$

Berechnet man bei den Versuchen, bei denen die ganze Menge Niederschlag und Lösung zur Analyse zersetzt wurde (Vers. 30-33), die Anteile der eingesetzten Mengen in der Lösung, so ergibt sich:

$$\text{Na: } 35.6\%; \quad \text{B: } 42.9\%; \quad \text{protonakt. Teile: } 27.3\%.$$

Wie erwartet findet sich, bis auf geringe Fehler, in der Lösung der Rest des nicht als NaBH_4 vorhandenen Na und B.

Betrachtet man die Werte für H_2 , so stellt man fest, daß im Mittel 10.7% der eingesetzten protonaktiven Teile nicht wiedergefunden werden. Da aber keine flüchtigen, Borwasserstoff enthaltenden Substanzen gefunden werden, scheiden auch hier mögliche Nebenreaktionen des Wasserstoffs aus (vgl. S. 9); der Fehler dürfte wieder in der schwierigen Bestimmungsmethode des H_2 zu suchen sein (vgl. S. 9).

6. Diskussion der Ergebnisse

Es zeigte sich, daß bei der Titration von vorgelegtem $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ mit Na-Lösung nicht $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$, sondern ein anderes, ebenfalls dunkelbraunes Produkt gebildet wird. Das Verhältnis der eingesetzten Mengen beläuft sich nicht wie bei der umgekehrten Titration auf $\text{Na} : \text{B} = 2 : 2$, sondern auf $\text{Na} : \text{B} = 1.66 : 2$, der Borwert ist also wie erwartet höher.

Die optisch erkennbaren Anzeichen beim Äquivalenzpunkt entsprechen vollkommen denen der umgekehrten Titration. Die Lösung ist dunkelbraun, enthält als Bodensatz einen weißen, kristallinen Niederschlag (der wieder als NaBH_4 identifiziert wurde) und wird bei Lufteinbruch schlagartig gelb. Das Verhältnis in der Lösung beträgt $\text{Na} : \text{B} = 1 : 1.5$ (1.33 : 2).

a) Möglichkeit der Bildung alkananaloger Produkte

Da es sich bei dem Niederschlag um NaBH_4 handelt und in der Lösung ein Verhältnis von $\text{Na} : \text{B} = 1 : 1.5$ vorliegt, ist eine Entstehung alkananaloger Produkte auszuschließen.

Auch die Tatsache, daß bei der umgekehrten Titration kein alkanalanaloges Produkt entsteht (vgl. S.11), spricht gegen das Auftreten einer solchen Verbindung bei dieser Umsetzung.

b) Möglichkeit der Entstehung von Triboranat

Da auch hier bei der Titration des $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ mit $\text{Na } \frac{2}{3}$ des Na als NaBH_4 gefunden werden, ist eine Dehydrogenierung über die Stufe des NaB_3H_8 hinaus anzunehmen, da bei NaB_3H_8 -Entstehung nur 50 % des Natriums im NaBH_4 vorliegen würden.

Außerdem stimmen die Endverhältnisse unserer Titrationen

$$\text{Na} : \text{B} = 1.66 : 2 \quad (\text{Lösung } 1 : 1.5)$$

nicht mit dem von W.V.HOUGH⁹ bei der NaB_3H_8 -Darstellung erhaltenen Endverhältnisse

$$\text{Na} : \text{B} = 1.0 : 2 \quad (\text{Lösung } 1 : 3.0)$$

überein.

Eine Verfälschung der Verhältnisse durch eventuelle Weiterreaktion der Na-Lösung mit primär entstandenem NaB_3H_8 und dem ausgefallenen NaBH_4 ist ebenfalls ausgeschlossen (Vers. 48, 49; vgl. auch S.12).

c) Summenformel des Produkts

Um weitere Aussagen machen zu können, ist zunächst eine Reaktionsgleichung aufzustellen.

Aus den als sicher anzunehmenden Werten, nämlich der Ausfällung von $\frac{2}{3}$ Na als NaBH_4 und dem Verhältnis in der Lösung von $\text{Na} : \text{B} = 1 : 1.5$, läßt sich die Gleichung in folgender Reihenfolge ableiten:

Eingesetztes Na: Eingesetzt wurden x mMol Na: = x

Ausgef. NaBH_4 : $\frac{2}{3}$ des Na liegen im NaBH_4 vor, also
ist an NaBH_4 ausgefallen: = $\frac{2}{3}$ x

Die Bor-Menge im NaBH_4 beträgt also
ebenfalls $\frac{2}{3}$ x, die des Wasserstoffs
 $4 \cdot \frac{2}{3} x = \frac{8}{3} x$.

Lösung: In der Lösung verbleibt $\frac{1}{3}$ des Na = $x/3$
 Die Analysen haben für die Lösung
 das Verhältnis Na : B = 1 : 1.5
 ergeben; die B-Menge in der Lösung
 beträgt also $1.5 \cdot x/3$ = $x/2$

Eingesetztes B: Da keine flüchtigen Produkte entstanden sind, mußte die Gesamtmenge des im NaBH_4 und in der Lösung vorhandenen Bors eingesetzt worden sein.
 Eingesetztes B also: $\frac{2}{3} x + x/2$ = $7/6 x$

Lösung: Da nach der Formel " BH_3 " $3 \cdot 7/6 x$ H eingesetzt wurden und $8/3 x$ H im NaBH_4 vorliegen, bleibt an H für die Lösung $3 \cdot 7/6 x - 8/3 x$ = $5/6 x$

Es läßt sich also folgende Gleichung aufstellen:



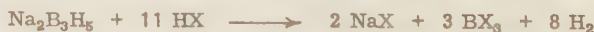
oder:



Das sich somit ohne Berücksichtigung der optischen und konduktometrischen Bestimmungen aus der Rechnung ergebende Verhältnis der eingesetzten Reaktionspartner ergibt sich zu Na : BH_3 = 6 : 7 = 1.71 : 2; es stimmt demnach mit dem tatsächlich analytisch ermittelten Verhältnis Na : BH_3 = 1.66 : 2 nahezu überein und ist somit eine Bestätigung für die Richtigkeit der gefundenen Werte (vgl. S. 30).

Als Summenformel für das in der Lösung vorhandene Produkt ergibt sich aus der ermittelten Reaktionsgleichung $\text{Na}_2 \text{B}_3 \text{H}_5$.

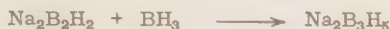
Der H_2 -Wert bei Zersetzung müßte sich nach



auf Na : B : H_2 = 1 : 1.5 : 4 belaufen; er liegt also wie erwartet höher als gefunden (vgl. S. 32).

d) Aufbau der dunkelbraunen Verbindung $\text{Na}_2\text{B}_3\text{H}_5$

Ein Vergleich mit der umgekehrten Titration und der Formel der dort entstandenen Verbindung (vgl. S.16) $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ zeigt, daß hierbei an diese formulierte Verbindung bei $n = 1$ ein BH_3 angelagert ist:

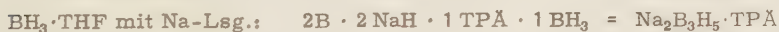


Dies ist theoretisch auch als erster Schritt bei $(\text{BH}_3)_2$ -Zugabe zum dargestellten " $\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2$ " zu erwarten. Daß ein BH_3 pro ein " $\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2$ " angelagert wird, ist gleichzeitig eine Stütze der Annahme, daß das " NaBH " mindestens dimer vorliegen muß (vgl. S.16).

Auf Grund der tiefen Farbe und auf Grund der Analogie zur $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ -Darstellung ist aber auch noch mit einer Beteiligung von TPÄ an der Verbindung zu rechnen. Allerdings wäre es möglich, daß wegen der geringen Größe der zentralen Boratome bei Anlagerung eines BH_3 ein TPÄ verdrängt werden muß, da der Platz am Boratom nicht für eine zusätzliche Anlagerung ausreicht. Dies würde wiederum bedeuten, daß das TPÄ nicht über eine B-C-Bindung, wie auf Seite 23 formuliert, gebunden sein muß, sondern komplex angelagert ist. Dafür würde auch die gute Hydrolisierbarkeit der Verbindung sprechen, die bei einer B-C-Bindung nicht beobachtet würde. Eine genaue Angabe über die tatsächlichen Bindungsverhältnisse ist allerdings nicht exakt zu geben.

Betrachtet man nun die Einzelkomponenten, aus denen die erhaltenen Reaktionsprodukte zusammengesetzt sind und gibt die Zahl an, in der die einzelnen Komponenten wahrscheinlich mindestens im Molekül vorliegen, so kommt man zu folgenden Formeln:

Titration von:



e) Eigenschaften des $(\text{Na}_2\text{B}_3\text{H}_5)_n$

Da $(\text{Na}_2\text{B}_3\text{H}_5)_n$ (n möglicherweise $= 1$; vgl. S.16) ist nur in Lösung erfaßt, besitzt darin eine dunkelbraune Farbe. Es ist gegen Na-Lösung beständig, zersetzt sich aber sofort bei Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit unter Gelbfärbung. Mit protonischen Stoffen erfolgt H_2 -Entwicklung.

f) Untersuchungen am $(\text{Na}_2\text{B}_3\text{H}_5)_n$

Da die Lösung des $(\text{Na}_2\text{B}_3\text{H}_5)_n$ gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit genauso empfindlich ist wie die Lösung des $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ und auch die Löslichkeit keinen Unterschied dazu zeigt, ist eine Trennung des $(\text{Na}_2\text{B}_3\text{H}_5)_n$ vom überschüssigen TPA und daher eine Isolierung auch hier schwer zu erreichen. Eine Sublimation ist hierbei noch weniger ratsam als im Falle des $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$, da schon bei dieser, weniger Bor und Wasserstoff pro Molekül enthaltenden Verbindung, eine Zersetzung zu beobachten ist (vgl. S. 22).

Genauere Untersuchungen wurden wegen der leichteren Handhabung der $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ -Darstellung nur bei dieser Verbindung durchgeführt, wobei die Reaktion mit überschüssigem $(\text{BH}_3)_2$ über die Zwischenstufe " $\text{Na}_2\text{B}_3\text{H}_5$ " geht (vgl. S. 40), es ist also gleichzeitig eine Reaktion mit dieser zuletzt postulierten Verbindung

VI. Reaktion zwischen Natrium und überschüssigem B_2H_6

Sowohl bei der Titration von Na-Lösung mit BH_3 -THF-Lösung, wie auch bei der umgekehrten Titration von BH_3 -THF-Lösung mit Na-Lösung, zeigt das Reaktionsgemisch kurz nach bzw. kurz vor dem Äquivalenzpunkt (wenn also alles Natrium gerade verbraucht ist bzw. noch nicht im Überschuß vorliegt) eine dunkelbraune Färbung. Es kann sich also in beiden Fällen nicht um das bei Zugabe von überschüssiger BH_3 -THF-Lösung zur Na-Lösung entstandene gelbe Produkt handeln (vgl. S. 10).

Als letzte Möglichkeit zur Gewinnung dieser Verbindung bleibt die Einwirkung eines großen Überschusses von $(\text{BH}_3)_2$ auf die Na-Lösung bzw. das $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$. Nicht verbrauchtes $(\text{BH}_3)_2$ kann dabei durch Abkondensieren leicht entfernt werden, so daß das Verhältnis des verbrauchten Natriums und Bors ermittelt werden könnte

1. Einwirkung von B_2H_6 auf Na-Lösung

a) Reaktionsverlauf

Die Reaktion zwischen der roten Na-Lösung und dem aufkondensierten Diboran setzte beim Auftauen ein. Wie zu erwarten, hellte sich die Farbe der Lösung auf und wurde schließlich gelb. Wie bei den Titrationen der beiden Komponenten war auch hier eine Abscheidung von NaBH_4 zu beobachten.

Überraschend war bei dieser Reaktion die Entwicklung von Wasserstoff, die bei der Titration von Na-Lösung mit geringem B_2H_6 -Überschuß bisher nicht beobachtet werden konnte.

Das überschüssige Diboran wurde nach der Reaktion abgezogen, um die Menge des verbrauchten Anteils festzustellen.

b) Ergebnis der Versuche

Berechnungen ergaben bei der Wasserstoffentwicklung das Verhältnis:

$$\text{Na} : \text{H}_2 = 1 : 0.392 \quad (\text{Vers. 38})$$

$$\text{Na} : \text{H}_2 = 1 : 0.53 \quad (\text{Vers. 39})$$

Das ausgefallene NaBH_4 enthielt hierbei nur 38 % des eingesetzten Na.

IR-Spektren des löslichen Anteils zeigten nach Abziehen des Lösungsmittels neben den Linien des TPÄ deutlich die Banden des B_3H_6^- -Ions bei 2450 cm^{-1} (vgl. Spektrum 5).

Alle Analysen, bei denen Bor im Überschuß gegenüber Natrium vorlag, waren, wahrscheinlich auch noch durch das ausfallende TPÄ verursacht, äußerst schwer durchzuführen. Es konnten nie exakte Umschlagspunkte der Indikatoren erfaßt werden, da auch die Farbe derselben immer nach äußerst kurzer Zeit verschwand. Größere Differenzen zwischen den berechneten eingesetzten Mengen und den durch Analyse in den Verbindungen ermittelten Verhältnissen konnten somit nicht vermieden werden.

Nach dem Verhältnis der eingesetzten Reaktionspartner und der ausgefallenen Menge NaBH_4 ließ sich das theoretisch in der Lösung vorhandene Verhältnis $\text{Na} : \text{B}$ berechnen und mit den Analysenwerten vergleichen.

Verhältnis $\text{Na} : \text{B}$ der

eingesetzten Mengen	Lösung (ber.)	Lösung (gef.)
1 : 4.15	1 : 6.09	1 : 4.98 (Vers. 38)
1 : 4.17	1 : 6.12	1 : 3.56 (Vers. 39)

c) Mögliche Fehlerquellen

Die Differenz zwischen berechneter und gefundener Bor-Menge hat dem ersten Anschein nach zwei Gründe:

Einmal könnte das B_2H_6 nach der Reaktion nicht vollständig entfernt worden sein, so daß es erst vor der Analyse der löslichen Produkte mit dem Lösungsmittel abgezogen wurde. Der Bor-Wert für die eingesetzten Mengen und auch für das berechnete Verhältnis in der Lösung wäre demnach zu hoch. Eine nicht

vollständige Flüchtigkeit von überschüssigem $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, die das Zurückbleiben des Bors nach der Reaktion erklären würde, kann aber nicht der Grund sein, da dann auch kein Abziehen mit dem Lösungsmittel erwartet werden könnte.

Andererseits besteht noch die nicht sehr wahrscheinliche Möglichkeit, daß nach beendeter Reaktion noch ein flüchtiger Borwasserstoff entstanden ist, der mit dem Lösungsmittel abgezogen wird. Im Falle einer direkt entstehenden flüchtigen Borverbindung wäre diese ja bereits mit dem überschüssigen B_2H_6 abgezogen worden.

Prüfungen auf den Bor-Gehalt des abgezogenen Lösungsmittels ergaben einen Höchstwert von 4.3% des verbrauchten Bors (Vers. 38), eine Menge, die bei den ohnehin nur als Richtwert brauchbaren Analysenwerten durchaus zu vernachlässigen ist. Die Unterschiede in den Verhältnissen werden, abgesehen von nicht vollständigem Abziehen des B_2H_6 nach der Reaktion, hauptsächlich auf Analysefehler zurückzuführen sein.

d) Diskussion der Ergebnisse

Die Versuche zeigen durch die Entfärbung, daß die erwartete Weiterreaktion von $(\text{BH}_3)_2$ mit Na-Lösung über das $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ und $(\text{Na}_2\text{B}_3\text{H}_5)_n$ hinaus stattfindet und zumindest ein weiteres BH_3 angelagert wird. Ein genaues Endverhältnis läßt sich aber nicht angeben, doch liegt der Bor-Wert etwa bei $\text{Na} : \text{B} = 1 : 4$.

Die Entwicklung von H_2 beweist, daß die BH_3 -reichere Verbindung aciden Charakter haben muß und die Fähigkeit besitzt, mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ unter H_2 -Entwicklung weiterzureagieren.

Da weiterhin spektroskopisch eine Bildung von B_3H_8^- nachgewiesen und außerdem nicht so viel NaBH_4 wie bei der Darstellung von $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ gefunden wurde, kann man eine Beteiligung von bereits gebildetem NaBH_4 an der Bildung des B_3H_8^- annehmen.

Wie es zur H_2 -Entwicklung und der Bildung von NaB_3H_8 kommt, wird bei der Diskussion der Reaktion von $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ mit $(\text{BH}_3)_2$ beschrieben.

2. Einwirkung von B_2H_6 auf $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$

a) Zweck der Versuche

Die Versuche dienen zur Klärung, ob es sich bei der direkten Einwirkung von überschüssigem $(\text{BH}_3)_2$ auf Na-Lösung um andere Verhältnisse handelt als

bei Einwirkung von $(\text{BH}_3)_2$ auf die bereits gebildete Zwischenstufe $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$.

Ein Unterschied in den beiden Verfahren besteht hauptsächlich darin, daß bei der Reaktion von $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ mit $(\text{BH}_3)_2$ kein NaBH_4 mehr vorliegt; eine anderslaufende Reaktion würde also den Beweis für die Behauptung ergeben, daß NaBH_4 für die Bildung von B_3H_8^- notwendig ist.

b) Ergebnis

Ein wesentlicher Unterschied zu den vorhergehenden Versuchen der Einwirkung von $(\text{BH}_3)_2$ auf Na-Lösungen war aber nicht zu erkennen. Lediglich die aufgenommene $(\text{BH}_3)_2$ -Menge ist im Verhältnis zum eingesetzten Natrium geringer, was allerdings auch zu erwarten war, da ja im vorgelegten $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ bereits Bor vorhanden ist (Mittel: $\text{NaBH} : \text{B} = 1 : 3.01$).

Das theoretisch im Reaktionsprodukt vorliegende, aus den eingesetzten Mengen berechnete Verhältnis (Mittel : $\text{Na} : \text{B} = 1 : 4.01$) weicht jedoch wie in den anderen Versuchen stark von dem durch Analyse erhaltenen Verhältnis ab (Mittel: $\text{Na} : \text{B} = 1 : 3.09$).

Weitere Unterschiede zeigen sich allerdings bei Wahl verschiedener Lösungsmittel.

In THF (Vers. 40) ist mit der Entfärbung, der beobachteten Gasentwicklung ($\text{Na} : \text{H}_2 = 1 : 0.267$) und der Auffindung von B_3H_8^- -Banden im IR-Spektrum der gleiche Verlauf zu beobachten wie bei der direkten Einwirkung von $(\text{BH}_3)_2$ auf die Na-Lösung.

Die Einwirkung von $(\text{BH}_3)_2$ auf $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ ohne Lösungsmittel (Vers. 41) ergab nur noch wenig H_2 ($\text{Na} : \text{H}_2 = 1 : 0.0585$); außerdem konnte kein B_3H_8^- im IR-Spektrum gefunden werden.

Bei der Reaktion in Äther (Vers. 42) war in der Töplerpumpe kein H_2 mehr festzustellen. Das IR-Spektrum zeigte allerdings eine schwache B_3H_8^- -Bande, die aber in einem Spektrum, das $1/2$ Stunde später aufgenommen wurde, nicht mehr auftrat.

Zur Aufnahme der Spektren war die Substanz jeweils in Äther zu lösen, um das bei der Darstellung des $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ in THF vielleicht nicht vollkommen ausgefallene NaBH_4 abzutrennen.

c) Diskussion der Ergebnisse

Die Versuche sollten der Aufklärung und Darstellung der gelben, borreicheren Verbindung dienen. Dieses Ziel konnte nicht erreicht werden, da, wie die Wasserstoffentwicklung zeigt, nicht der erwartete Verlauf eintrat, sondern mehrere Folgeprodukte auftraten. Man mußte sich darauf beschränken, aus den erhaltenen Resultaten (H_2 -Entwicklung, NaB_3H_8 -Entstehung, Abnahme der $NaBH_4$ -Menge) den Reaktionsablauf abzuleiten.

α) Diskussion der H_2 -Entwicklung

Das hauptsächliche Ergebnis der Versuche ist die beobachtete Wasserstoffentwicklung bei größerem $(BH_3)_2$ -Überschuß.

Da beim Verhältnis $Na : BH_3 = 1 : 1$ auf keinen Fall mehr überschüssiges Natrium vorliegt, können bei Bor-Überschuß nur die zugegebenen BH_3 -''Moleküle'' für die Bildung von Wasserstoff verantwortlich sein. Dies ist aber nur möglich, wenn dabei positiv und negativ polarisierte H-Atome an zwei verschiedenen BH_3 vorliegen.

Bei dem BH_3 mit dem negativ polarisierten H kann es sich dabei nur um das Ätherat $BH_3 \cdot THF$ handeln. Setzt man in Δ_2O um, in dem das Diboran hauptsächlich als Molekül $(BH_3)_2$ gelöst ist und im Gegensatz zum $BH_3 \cdot THF$ kein Ätherat gebildet wird^{18,33}, so erfolgt keine Polarisation der H-Atome. Der Wasserstoff ist nicht so hydridisch wie in einem Addukt mit dem stärkeren Donor THF: es sollte also, wie es sich auch tatsächlich bestätigt hat, in Äther weniger bzw. kein Wasserstoff entwickelt werden.

Positiv polarisierter Wasserstoff kann bei dieser Reaktion nur auftreten, wenn das BH_3 Bestandteil eines höheren Borwasserstoffmoleküls ist. Ein solches Beispiel eines positiven H am Bor ist beim $B_{10}H_{14}$ bekannt³⁴. Den Aufbau eines aciden Borwasserstoffs bei unserer Reaktion könnte man sich folgendermaßen vorstellen:

β) Auftretende Produkte

Als erste Stufe der Einwirkung von $(BH_3)_2$ auf Na-Lösung ist sicher das bereits dargestellte, dunkelbraune $(Na_2B_2H_2 \cdot 2TP\ddot{A})_n$ anzusehen, das ja bei den anderen Reaktionen $[(BH_3)_2 + "Na_2B_2H_2"]$ schon als Ausgangsprodukt vorliegt.

Die nächste Stufe wird in beiden Fällen das bereits bei der Titration von $BH_3 \cdot THF$ -Lösung mit Na-Lösung erhaltene, ebenfalls dunkelbraune $(Na_2B_3H_5 \cdot TP\ddot{A})_n$

sein, also die Anlagerung von einem BH_3 an $\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2 \cdot 2 \text{TPÄ}$ unter eventueller Verdrängung von TPÄ.

Da außer dem gebildeten $(\text{Na}_2\text{B}_3\text{H}_5 \cdot \text{TPÄ})_n$ und dem weiter zugegebenem $(\text{BH}_3)_2$ keine Reaktionspartner vorliegen, kann ein nächster Schritt nur in der Anlagerung eines zusätzlichen BH_3 liegen. Da, wie bei den Titrationsen festgestellt, die Farbe des Reaktionsgemisches bei höheren Bor-Werten als in der Verbindung $(\text{Na}_2\text{B}_3\text{H}_5 \cdot \text{TPÄ})_n$ zunehmend heller wird, könnte man sich vorstellen, daß neu hinzukommendes BH_3 das TPÄ verdrängt. Die dunkle Farbe scheint ja durch die Beteiligung des TPÄ an der Verbindung zustande gekommen zu sein (vgl. S. 23, 35). Man könnte sich dieses Produkt also als ein $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2 \cdot 2 \text{TPÄ})_n$ vorstellen, bei dem beide TPÄ, bzw. ein $(\text{Na}_2\text{B}_3\text{H}_5 \cdot \text{TPÄ})_n$, bei dem ein TPÄ durch BH_3 verdrängt wurde (vgl. auch S. 35). Es ergäbe sich somit:



Dieser Komplex könnte bereits die acide Verbindung sein. Theoretisch wäre auch eine weitere Anlagerung von BH_3 möglich, wegen der eventuell besetzten Koordinationsstellen am Bor aber unwahrscheinlich. In allen Fällen aber müßte eine BH_2 -Gruppe des BH_3 dann jeweils als eine Art Donor gebunden sein, d.h., die Elektronen würden weitgehend zur inneren Bindung im Komplex herangezogen sein, so daß das äußere H als Proton reagieren könnte. Eine Reaktion mit dem H des ursprünglichen $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2 \cdot 2 \text{TPÄ})_n$, also innerhalb des gleichen Moleküls, erscheint nicht sehr wahrscheinlich und durch den weiteren Reaktionsverlauf nicht zu erklären; prinzipiell auszuschließen ist diese Möglichkeit jedoch nicht.

Die beobachtete Wasserstoffentwicklung kann nun durch Reaktion einer endständigen BH_3 -Gruppe mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ zustande kommen. Dies würde zu einer B_2H_4 -Bildung führen, wobei diese Gruppe als unbeständiges Teilchen zunächst am Borwasserstoffkomplex gebunden bleiben wird:



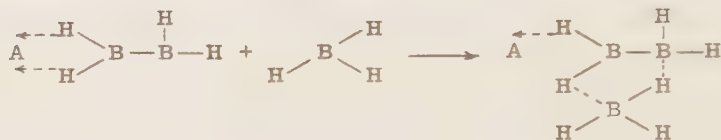
(A = Akzeptor Borwasserstoffkomplex; D = Donor THF;

$\leftarrow$ = Richtung des Elektronenschubs.)

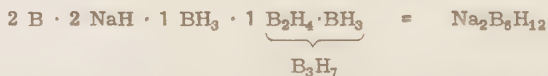
In diesem Fall besteht natürlich die Möglichkeit, daß auch noch die endständigen H-Atome der B_2H_4 -Gruppe, wie vorher beim BH_3 , positiv polarisiert sind. Mit weiterem $BH_3 \cdot THF$ müßte sich dann unter Wasserstoffentwicklung erneute B-B-Synthese ergeben; man käme zu Bor-Ketten.

Schon diese Tatsache ist allerdings unwahrscheinlich (vgl. S.15). Außerdem kann bei dieser Reaktionstheorie nicht das Auftreten der $B_3H_6^-$ -Bande erklärt werden.

Wahrscheinlicher ist, daß sich im BH_3 -Überschuß die freie Stelle des $A \cdot B_2H_4$ unter Anlagerung eines BH_3 zu $A \cdot B_3H_7$ stabilisiert:



Nimmt man bereits das $Na_2B_4H_8$ als acide Verbindung an, so würde sich nach dieser Reaktion statt eines BH_3 ein B_3H_7 in der Verbindung befinden:



Die gleiche Reaktion könnte auch am zweiten BH_3 des $Na_2B_4H_8$ erfolgen, so daß sich statt zwei BH_3 zwei B_3H_7 angelagert hätten:



Für eine dieser letzten Verbindungen könnte unter Umständen das in den analysierten Proben der Reaktionslösung von Na bzw. $(Na_2B_2H_2)_n + (BH_3)_2$ festgestellte Na : B-Verhältnis sprechen.

7) Beteiligung von $NaBH_4$

In THF-Lösung kann sich, eventuell durch weiteres BH_3 oder durch Einwirkung von THF, das B_3H_7 aus dem Komplex abgespalten haben. Das mit THF gebildete $B_3H_7 \cdot THF$ würde als die stärkere Lewisäure aus vorhandenem $NaBH_4$ das BH_3 unter Ausbildung von NaB_3H_6 verdrängen. Das freigewordene BH_3 könnte den eventuell freigewordenen Platz des B_3H_7 einnehmen und dort weiterer Reaktion zugänglich sein.

Sowohl die Abnahme des ausgefallenen NaBH_4 wie auch die Auffindung der B_3H_8^- -Bande bei der Reaktion von Na-Lösung mit überschüssigem $(\text{BH}_3)_2$ spricht für den angenommenen Reaktionsverlauf. Das Entstehen von NaB_3H_8 bei den Reaktionen von $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ mit $(\text{BH}_3)_2$ ist wohl darauf zurückzuführen, daß bei der Darstellung des $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ nicht alles NaBH_4 abgetrennt werden konnte.

Von einer ähnlichen Reaktion berichtet L.J.EDWARDS ³⁵, wobei B_4H_{10} durch Donoreinwirkung in BH_3 -Donor und B_3H_7 -Donor gespalten wird. Letzteres bewirkt mit NaBH_4 die Reaktion zu NaB_3H_8 .



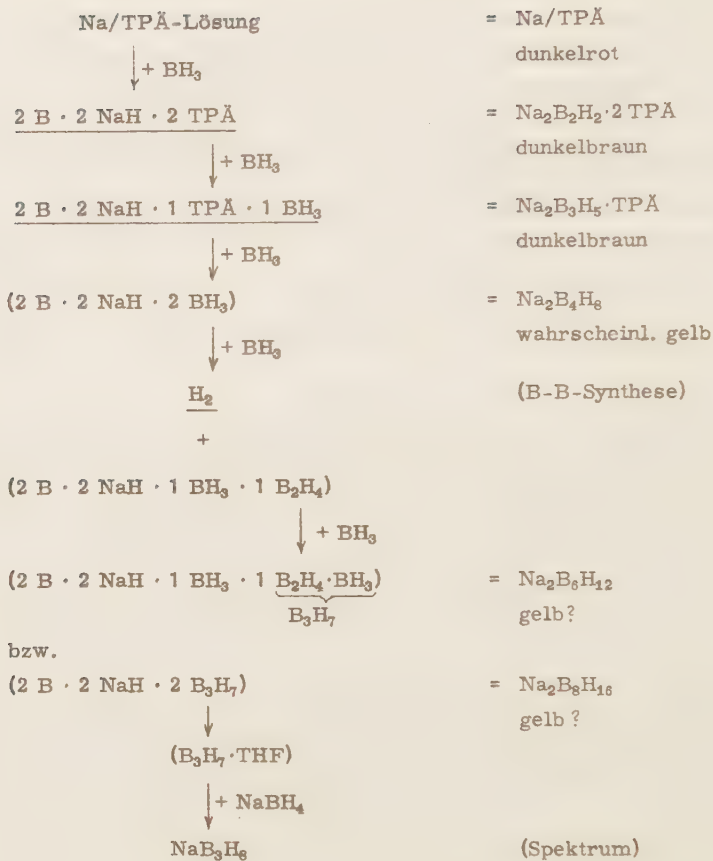
8) Vergleich mit anderen Na/ B_2H -Reaktionen

Genaue Aussagen über entstandene Reaktionsprodukte sind auf Grund der ungenauen Analysenmöglichkeiten (vgl. S. 37) und der schwierigen Handhabung der Umsetzung im Vakuum nicht anzugeben. Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei der abgeleiteten Reaktionsfolge nur um den Versuch, die wahrscheinlichste Deutung für die erhaltenen zweifelsfreien Ergebnisse zu finden.

Mit Sicherheit kann allerdings schon durch die Wasserstoffentwicklung angenommen werden, daß es sich bei unseren Reaktionen nicht um die gleichen Verhältnisse handelt wie bei W.V.HOUGH ⁹. Auch ein Vergleich mit der nach Beendigung dieser Arbeiten beschriebenen Reaktion von $(\text{BH}_3)_2$ mit Na Naphthalin ²⁷ kann nicht gezogen werden. Auch dort war nämlich eine Wasserstoffentwicklung nicht beobachtet worden, während wie bei W.V.HOUGH ⁹ NaBH_4 und NaB_3H_8 im äquimolaren Verhältnis gefunden wurden.

3. Übersicht über die entstandenen Produkte

Die bei der Einwirkung von $(\text{BH}_3)_2$ auf Na-Lösung bzw. auf $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ gefundenen und abgeleiteten Produkte sind nachfolgend zusammengestellt. Die Verbindungen werden in der komplexen Schreibweise wiedergegeben, um die einzelnen Komponenten besser erkennen zu lassen. Die nur dem Reaktionsverlauf nach abgeleiteten Produkte sind in Klammern gesetzt.



VII. Einwirkung von Na-Lösungen auf andere Bor-Verbindungen

Um eventuell zu einem übersichtlicheren Reaktionsverlauf zu gelangen, versuchten wir auch Umsetzungen von Na-Lösungen mit stärker komplexiertem bzw. substituiertem BH₃. Dabei sollte gleichzeitig eine Abhängigkeit von der Art des Liganden festgestellt werden.

1. Einwirkung auf Trimethylborazan $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ in THF

Eine stärkere Komplexierung des BH_3 versuchten wir zunächst durch die Einwirkung von Trimethylamin NMe_3 .

Die Bindung zwischen Bor und Stickstoff wird aber dadurch so fest, daß durch n/10 HCl keine vollständige Spaltung mehr eintritt und die Bestimmung des BH_3 -Gehalts der Lösung auf diese Weise nicht erreicht wird.

Trotzdem wurde eine Titration mit Na-Lösung versucht (Vers. 43). Die ersten Tropfen der Na-Lösung wurden entfärbt, bei weiterer Zugabe von Na-Lösung trat eine violette Farbe auf. Bereits beim ungefähren Verhältnis $\text{Na} : \text{B} = 1 : 10$ dauerte die Entfärbung eines weiteren Tropfens der Na-Lösung über einen Tag. Eine Entfärbung dieser Art kann aber auch schon durch den über der Lösung stehenden Stickstoff hervorgerufen werden. Man muß also annehmen, daß nur Spuren des eventuell vom NMe_3 nicht abgesättigten BH_3 mit der Na-Lösung reagieren.

Während einerseits ein stärkerer Donor die Hydrideigenschaften am BH_3 verstärkt (vgl. S.40), muß andererseits zur Reaktion mit Natrium die Bindung zwischen Bor und dem Donor noch so locker sein, daß ein Angriff des Natriums möglich ist. In diesem Fall scheint die Bindungsfestigkeit zu groß zu sein.

2. Einwirkung auf Bortrimethyl-triäthylamin $\text{BMe}_3\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$ in THF

Handelt es sich bei der Reaktion von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ mit Na-Lösung tatsächlich um eine der WURTZschen Synthese entsprechende Dehydrogenierung unter Bildung von NaH , so sollte mit anderen Liganden als Hydrid bzw. Halogenid keine Umsetzung stattfinden.

Ein Versuch wurde daher mit Bortrimethyl-Triäthylaminat $\text{BMe}_3\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$ in THF durchgeführt (Vers. 44). $\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$ ist dabei ein schwächerer Donor als NMe_3 , erlaubt aber eine ungefährlichere Handhabung als die Verwendung von reinem BMe_3 .

Die Titration mit Na-Lösung wurde konduktometrisch durchgeführt. Nach den ersten Tropfen (Verhältnis $\text{Na} : \text{B} < 1 : 100$) färbte sich die Lösung bereits rot; die Leitfähigkeit zeigte über das Verhältnis $\text{Na} : \text{B} = 1 : 1$ hinaus ein stetiges Ansteigen ohne Knickpunkt. Man muß also annehmen, daß keine Reaktion eintrat.

3. Einwirkung auf Bortrimethyl BMe_3 in THF

Da das Ausbleiben der Reaktion nicht nur, wie angenommen, auf das Fehlen von B-H-Bindung zurückgeführt werden kann, sondern auch auf die starke Komplexierung mit $\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$, war noch eine Umsetzung mit reiner BMe_3 -Lösung in THF durchzuführen (Vers. 45).

Tatsächlich war zunächst eine Entfärbung der ersten Tropfen zu beobachten; das Ende der Reaktion trat aber auch hier schon beim Verhältnis $\text{Na} : \text{B} = 1 : 10$ ein.

Die eigentliche Reaktion von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ mit Na-Lösung ist also tatsächlich als eine Dehydrogenierung des BH_3 aufzufassen.

4. Einwirkung auf Borsäuretrimethylester $\text{B}(\text{OMe})_3$ in THF

Es war noch zu untersuchen, ob die OR^- -Gruppe bei dieser Reaktion mit einem Halogenid zu vergleichen und eine dem NaH analoge Bildung von NaOR zu beobachten ist. Es wurde dabei eine Umsetzung mit $\text{B}(\text{OMe})_3$ versucht (Vers. 46).

Nachdem die ersten Tropfen der Na-Lösung eine Blaufärbung hervorriefen, endete die Reaktion bereits beim Verhältnis $\text{Na} : \text{B} = 1 : 13$; die OR^- -Gruppe geht also keine halogenähnliche Reaktion ein.

5. Einwirkung auf Bortrifluorid-Methylätherat $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_2\text{O}$

Da die Reaktion von BH_3 mit Na-Lösung als eine Art WURTZsche Synthese aufgefaßt wird, müssen Bor-Halogenide dieser Umsetzung ebenfalls zugänglich sein. Wegen der Ätherspaltung der höheren Halogenide^{15,16} läßt sich allerdings nur Bortrifluorid zu Versuchen heranziehen.

Bei diesem Versuch (Vers. 47) zeigten sich nach außen hin die gleichen Erscheinungen wie bei der Titration von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ mit Na-Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde unter Abscheidung eines weißen Niederschlags bis zum Äquivalenzpunkt immer dunkler und zeigte einen ebenfalls sehr schwer zu erkennen den Umschlagspunkt von dunkelbraun nach rot bei $\text{Na} : \text{B} = 1.66 : 2$.

Der Vergleich mit der Titration von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ mit Na-Lösung (vgl. S.30) zeigt also ein optisch gleiches Ergebnis. Die Reaktion von Bor-Halogenid und -Hydrid ist dementsprechend als gleichwertig aufzufassen; bei beiden Reaktionen handelt es sich um eine Dehalogenierung (-Hydrierung) nach Art der WURTZschen Synthese unter Entstehung von Na-Halogenid bzw. Na-Hydrid.

6. Einwirkung auf Kaliumtriborant $\text{KB}_3\text{H}_8 \cdot 1/2 \text{ THF}$ und Lithiumalanat LiAlH_4 in THF

Zur Klärung, ob eine Weiterreaktion von intermediär entstandenem NaB_3H_8 mit Na-Lösung erfolgen kann, wurde dieser Blindversuch (Vers. 48) durchgeführt (vgl. S. 12).

Auch eine Reaktion von NaBH_4 mit Na-Lösung war zu prüfen. Die Na-Lösung ließen wir dazu auf LiAlH_4 -Lösung einwirken (Vers. 49), das ja durch seine freien d-Schalen eher einer Umsetzung zugänglich sein sollte (vgl. S. 12).

In beiden Fällen erfolgte jedoch bereits nach den ersten zugegebenen Tropfen Na-Lösung Rotfärbung der Lösungen, so daß eine Reaktion auszuschließen ist.

VIII. Beobachtungen an der $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung

1. Einwirkung von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ auf Tetraphenyläthylen TPÄ

Da die Braunfärbung des Reaktionsproduktes der Titration von Na-Lösung mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ (vgl. S. 13) zunächst nicht erklärt werden konnte, sollte geprüft werden, ob eine Reaktion von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ mit TPÄ den Grund dafür geben könnte.

Der Versuch (Vers. 50) zeigte jedoch, daß zwischen diesen beiden Substanzen erwartungsgemäß keine Reaktion unter Veränderung der Farbe eintritt.

2. Zersetzung der $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung

a) Beobachtungen

Eine nicht vorauszusehende Beobachtung konnte gemacht werden, als B_2H_6 in der HV-Apparatur auf THF kondensiert wurde und nach einer Woche die Lösung in eine andere Falle kondensiert werden sollte (Vers. 51). Es hinterblieb eine nichtflüchtige Flüssigkeit, die auch beim Erhitzen mit dem Föhn nicht vollständig abzudestillieren war.

Die bei Zimmertemperatur flüchtigen Anteile hinterließen bei erneuter Kondensation wieder einen flüssigen Rückstand.

Auch das hierbei abgezogene flüchtige Produkt ergab bei erneuter Kondensation neben einer bei Zimmertemperatur flüchtigen eine bei dieser Temperatur nicht flüchtige Flüssigkeit.

In den Rückständen wurde nach Zersetzung durch Methanol, bei der flüchtige Produkte entstanden, immer weniger H_2 im Verhältnis zum Bor gefunden, je später die Rückstände untersucht wurden.

b) Erklärung

Eine Erklärung für diese Reaktion kann gefunden werden, wenn man beachtet, daß die $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung doch nicht, wie bei H.C.BROWN³⁶ berichtet, bei Zim-

mertemperatur stabil ist, sondern langsame Ätherspaltung zeigt, von der auch J.KOLLONITSCH ¹⁷ berichtet. Im Gegensatz zu den dort beschriebenen Versuchen, bei denen bei Zimmertemperatur innerhalb von 16 Wochen eine vollständige Reaktion zu Tri-n-butylborat erfolgt



scheint bei unseren Versuchen, wahrscheinlich durch den Einfluß von Quecksilber, ein schnellerer Reaktionsverlauf stattzufinden. Dafür spricht auch, daß bei längerem Stehen immer weniger H_2 gebildet wird, d.h., die B-H-Bindung zurückgeht.

In den Rückständen scheinen dabei neben bereits gebildetem schwerflüchtigem Tri-n-butylborat auch noch Zwischenprodukte, etwa Di-n-butylborhydrid, vorzuliegen. Zusammen könnte dies die niedrigen H_2 -Werte (Höchstfall: $\text{B} : \text{H}_2 = 1 : 0.583$) bedingen, die bei der Zersetzung durch Methanol gefunden werden. Dabei bilden sich wahrscheinlich Trimethylborat und durch Austausch des am Bor befindlichen Butoxyl-Restes durch Methoxyl Butanol, was auch die Flüchtigkeit der durch Methanoleinwirkung entstehenden Produkte erklären würde; z.B.



(Bu = Butyl; Me = Methyl.)

C. Beschreibung der Versuche

I. Allgemeines

1. Apparatur

Die einzelnen Substanzen, mit denen die Umsetzungen durchgeführt wurden, und auch die entstehenden Produkte waren sehr empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit und veranlaßten daher eine Handhabung in einer geschlossenen Glasapparatur.

Der Hauptteil der Apparatur bestand aus zwei verbundenen Büretten und wurde so gebaut, daß in den Büretten unabhängig voneinander einerseits im Hochvakuum, andererseits unter gereinigtem Stickstoff gearbeitet werden konnte. Er wurde mit einer ebenfalls aufgebauten Stockschen Hochvakuumapparatur verbunden und hatte außerdem Verbindung zur Quecksilberdiffusionspumpe, zur Stickstoffbombe und zur Gassammelpumpe (Töplerpumpe).

Skizze der Apparatur: Abbildung I.

2. Reinigung von Lösungsmittel und Schutzgas

a) Tetrahydrofuran THF

Das käufliche THF wurde zunächst einer Grobreinigung nach der Methode von H. BÖHME und W. SCHÜRHOFF³⁷ unterworfen, wobei zunächst mit 2n HCl gekocht und darauf mit KOH-Plätzchen neutralisiert wurde. Nach dem Abdestillieren wurde mit LiH versetzt und nach einem Tag Rückfluß wieder destilliert.

Um die letzten Verunreinigungen zu entfernen, wurde durch Zugabe von Na-Stückchen und etwas Tetraphenyläthylen unter Stickstoff eine Na-Komplexlösung dargestellt, die den Verhältnissen der späteren Umsetzungen entsprach. Von dieser Lösung wurde jeweils die zu einer Umsetzung benötigte Menge THF in das Reaktionsgefäß abdestilliert. - Bei Siedetemperatur entstehende Ätherspaltungsprodukte stören nicht, da sie nicht flüchtig sind.

b) Äthyläther Ät₂O

Der käufliche Äther wurde zunächst wie üblich mit CaCl₂ getrocknet und dann über Natrium abdestilliert.

Die weitere Reinigung erfolgte wie beim THF über die Darstellung einer Na/TPÄ-Lösung in dem getrockneten Äther.

c) Benzol

Für Lösungsversuche wurde das p.a. Benzol der Firma MERCK verwendet.

d) Reinigung des Stickstoffs

Der nachgereinigte Stickstoff wurde zunächst durch die Lösung einer Na-Komplexverbindung geleitet, um die letzten Spuren Feuchtigkeit und Sauerstoff zu beseitigen. Da Naphthalin billiger ist als TPÄ, wurde es als Kohlenwasserstoff verwendet, wobei es mit Na in THF eine dunkelgrüne Lösung bildete. Die Methode erwies sich aber als nicht sehr praktisch, da zuviel THF mit dem Stickstoff mitgerissen wurde und daher ein oftmaliges Auswechseln der Ausfrierfallen erfolgen mußte.

Später wurde dazu übergegangen, den Stickstoff durch eine geheizte Säule mit BTS-Katalysator ³⁸ und zusätzlich noch durch Trockenrohre mit KOH und P₂O₅ zu leiten.

3. Ausgangssubstanzen

a) Tetraphenyläthylen TPÄ

Der Kohlenwasserstoff wurde auf zwei verschiedenen Wegen gewonnen:

Einmal erfolgte die Darstellung durch Kondensation von Diphenyldichlormethan Ph₂CCl₂ mit Kupferpulver ³⁹. Das Ph₂CCl₂ gewinnt man, indem man äquivalente Mengen des im Handel erhältlichen Benzophenons und Phosphor-pentachlorids eine Stunde lang am Rückfluß erhitzt. Das entstehende Ph₂CCl₂ wird darauf im Vakuum destilliert.

Sdp.: 165°/12 Torr; Ausbeute: 80 % d.Th.

Eine günstigere Darstellung erlaubt die Methode von J.F. NORRIS et al. ⁴⁰, wobei äquimolare Mengen von Diphenyldichlormethan Ph₂CCl₂ und Diphenylmethan Ph₂CH₂ (im Handel erhältlich) so lange am Rückfluß erhitzt werden, bis kein HCl mehr entweicht:



Die dunkelbraunen Kristalle werden zunächst mit Äther gewaschen und darauf in Benzol umkristallisiert. Smp.: 226°C.

b) Natrium-Tetraphenyläthylen-Lösung

Etwa 50 ml THF werden aus der Na-Komplexlösung unter Stickstoffatmosphäre in einen Schwenkkolben auf 2.5 g TPÄ aufdestilliert. Nach Lösung des Kohlenwasserstoffs gibt man etwa 2 g frisch geschnittene Na-Stückchen in die Lösung, die sich dabei zuerst etwas blau, dann tiefrot färbt. Nach etwa 3 Stunden Rühren mit dem Magnetrührer wird der Schwenkkolben unter Stickstoff an einen Ansatz der Bürette gebracht und durch Drehen die Lösung in die Bürette einlaufen gelassen¹⁴. Um Ungelöstes abzuhalten und um ein gutes Einfließen zu gewährleisten, wird in den Hals des Schwenkkolbens ein Bausch Glaswolle mit einem Druckausgleichsröhrchen gebracht.

Zur Bestimmung der Na-Lösung entnimmt man nach den jeweiligen Umsetzungen eine bestimmte Menge (1 bis 5 ml) der dunkelroten Lösung. Diese Probe wird nach der Zersetzung durch dest. Wasser mit n/10 HCl gegen Methylrot titriert.

c) Lithiumboranat LiBH₄

Das LiBH₄ wurde nach einer von O.KLEJNOT⁴¹ ausgearbeiteten Methode aus einer ätherischen LiH-Suspension (etwa 9-molar) und BF₃-Ätherat dargestellt, wobei ebenfalls nach O.KLEJNOT⁴¹ dargestellter Borsäuretrimethylester B(OMe)₃ als Katalysator diente.

Die Gehaltsbestimmung erfolgte auf die Weise, daß 1 ml Lösung in Wasser mit n/10 HCl gegen Methylrot titriert wurde.

d) BH₃THF-Lösung

α) Darstellung



Nach einigen fehlgeschlagenen Versuchen wurde zur Darstellung dieses Adduktes die Apparatur nach Abb. II als günstigste erkannt.

Etwa 27 mMol der ätherischen LiBH₄-Lösung wurden in einem Kolben (K) zunächst von der Hauptmenge des Lösungsmittels befreit, um zu verhindern, daß später zu viel Äther ins THF mitgerissen wird. Der Kolben wurde an die Apparatur angebracht. Darauf ließ man unter Stickstoff aus einem Tropftrichter (T) langsam 3 ml (30 mMol) BF₃-Ätherat tropfen, wobei das dabei entwickelte (BH₃)₂

direkt in eine Vorlage (S) unter Rühren in 100 ml gereinigtes THF eingeleitet wurde. Der Schwenkkolben (S) wurde darauf unter Stickstoffstrom an eine Bürette gebracht und erlaubte durch Drehung des Kolbens eine dauernde Benützung der Lösung in der Bürette, ohne daß diese Lösung mit Luft in Berührung kam.

Bei den ersten Versuchen wurde an Stelle des Schwenkkolbens als Vorlage zuerst ein Dreihalskolben verwendet und die jeweils benötigten $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Proben daraus abpipettiert, wobei natürlich immer ein kleiner Teil der Lösung mit Luft in Berührung kam.

β) Stärke der $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung

Eine aus einer Bürette genau abgemessene Menge (ca. 2 ml) wurde mit flüssigem Stickstoff in einen darunter befindlichen Zweihalskolben eingefroren. Der Stickstoff im Kolben wurde abgezogen und nach Auftauen der Lösung das $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ durch Methanol, das durch einen Tropftrichter zugegeben wird, zersetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde wieder eingefroren und der entstandene Wasserstoff in der Töplerpumpe gemessen. Er ist ein direktes Maß für den Gehalt an BH_3 .

Bei den weiteren Bestimmungen zersetzte man die nächste abgemessene Menge $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung gleich durch das bei der ersten Bestimmung nicht verbrauchte Methanol und brauchte so den Zersetzungskolben nicht auszuwechseln.

Die Schwierigkeit dieser Methode besteht darin, daß sich durch Einwirkung des THF und des $(\text{BH}_3)_2$ das Fett des Bürettenhahnes weglöst und dadurch der Hahn undicht wird und klemmt. Bei Vakuum im Reaktionskolben wird daher immer eine gewisse Menge $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung nachgezogen. Bei späteren Versuchen wurde deshalb noch ein weiterer Hahn in die Bürette eingebaut und der Zwischenraum zwischen dem eigentlichen Bürettenhahn und dem neu eingeführten Hahn während der H_2 -Bestimmung unter Stickstoffdruck belassen.

Skizze siehe Abbildung III.

Dadurch konnten wir vermeiden, daß die $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung durch den Bürettenhahn dauernd nachgezogen wurde. Ein absolut sicheres Schließen der Hähne wurde jedoch auch jetzt nicht ganz erreicht. Es war immer eine größere Anzahl Bestimmungen nötig, um einigermaßen übereinstimmende Ergebnisse zu erhalten.

Der Gehalt der dargestellten Lösungen an BH_3 bewegte sich bei den angegebenen Mengen zwischen 0.2 und 0.4 normal. Berechnungen ergaben, daß ungefähr die Hälfte des entstandenen Diborans vom THF absorbiert wurde. Leitet man einen großen Überschuß von $(\text{BH}_3)_2$ durch das THF, so erreicht die Lösung eine BH_3 -Stärke von 0.9normal.

e) Diboran B_2H_6

Diboran, das unter Vermeidung der schwierigen LiBH_4 -Darstellung (Verstopfung der B_2H_6 -Einleitrohre im LiH) auf Vorrat hergestellt werden sollte, wurde von uns auf drei Arten gewonnen:

α) Aus Lithiumhydrid und Bortrifluorid

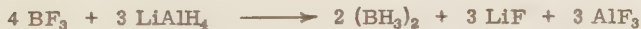
Unter Umgehung der LiBH_4 -Isolierung ließen wir BF_3 -Ätherat auf LiH einwirkung und fingen das Gas ohne Absorption in Äther direkt durch Ausfrieren mit fl. N_2 auf. Nach dem Auftauen wurde das B_2H_6 in den Vorratskolben der HV-Apparatur kondensiert, wobei wir es zur Befreiung von anhaftendem Äther durch konz. H_2SO_4 strömen ließen.

β) Aus Natriumboratan und Schwefelsäure

Eine weitere Methode der Diborandarstellung wurde mit der Einwirkung von NaBH_4 auf konz. H_2SO_4 versucht ⁴². Da dabei aber das gleichzeitig auftretende SO_2 nicht ganz von der Apparatur ferngehalten werden konnte, wurde dieses Verfahren nicht weiter angewendet.

γ) Aus Bortrifluorid und Lithiumalanat

Die günstigste Methode der Diborandarstellung ergab sich durch eine Abwandlung der von I. SHAPIRO ⁴³ beschriebenen Einwirkung von LiAlH_4 auf BF_3 -Ätherat:



Während I. SHAPIRO nur eine einfache Darstellung unter Stickstoff beschreibt, wobei das im Äther gelöste Diboran bei jedem Ansatz verloren geht, benutzen wir diese Methode zur kontinuierlichen Diboranentwicklung im Vakuum.

Ausführung. Das Entwicklungsgefäß wird über einen Rückflußkühler und ein Frittenventil an die HV-Apparatur angeschlossen und nach Zugabe und Einfrieren von etwa 30 mmol destilliertem BF_3 -Ätherats evakuiert. Da bei der Reaktion

Festprodukte ausfallen, wird wegen der besseren Durchmischung außerdem die doppelte Menge Äther zugegeben ($\text{Ät}_2\text{O}$).

Nach Zutropfen einer 1.35normalen LiAlH_4 -Lösung entwickelt sich Diboran, das dann bei einem bestimmten Druck (etwa 700 Torr) über das Frittenventil abgezogen wird und tensionsrein anfällt (-112°C -Tension: 224 Torr; theor.: 225 Torr ⁴⁴). - Die Tension des Äthers wird durch Fließwassertemperatur im Rückflußkühler unter 700 Torr gehalten (ca. 500 Torr), so daß nur sehr wenig Äther durch das Frittenventil gelangt. Bei der anschließenden fraktionierten Kondensation ist somit eine Abtrennung leicht möglich.

Vorteile der Darstellung. Nachdem die Sättigung des Äthers durch das entstandene B_2H_6 erreicht ist, entspricht jeder Tropfen neu zugegebener LiAlH_4 -Lösung bei gleicher Fritteneinstellung und gleichbleibender Temperatur einer bestimmten Menge B_2H_6 , so daß eine annähernd quantitative Verfolgung der B_2H_6 -Entwicklung möglich ist. Außerdem läßt sich die Darstellung jederzeit unterbrechen und wieder aufnehmen, so daß also gleichzeitig eine "Konservierungsform" des B_2H_6 gegeben ist.

Die Ausbeute bei dieser Reaktion ist nach der Sättigung des Äthers nahezu 100proz. Durch zeitweise Erhöhung der Zimmertemperatur erreichten wir bei den letzten Proben sogar 34.05 mMol statt der bei Zugabe von 47.6 mMol LiAlH_4 zu erwartenden 31.8 mMol B_2H_6 .

f) Trimethylamin-Boran $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$

Die Darstellung von $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ erfolgt durch Einleiten von Trimethylamin NMe_3 in eine Lösung von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$. Das NMe_3 wird dabei durch Zugabe einer gesättigten Lösung von KOH auf gesättigte wäßrige Lösung von Trimethylaminhydrochlorid $\text{NMe}_3 \cdot \text{HCl}$ entwickelt, wobei das entstehende NMe_3 zur Trocknung durch ein KOH-Rohr und zum Abfangen primärer und sekundärer Amine durch ein P_2O_5 -Rohr geleitet wird.

g) Kalium-triboranat(8) $\text{KB}_3\text{H}_8 \cdot \frac{1}{2} \text{THF}$

Dieses Präparat wurde freundlicherweise von Herrn P. Fritz zur Verfügung gestellt.

h) Tetramethylammonium-jodid NMe_4J

Das Präparat wurde gewonnen, indem man eine abgemessene Menge NMe_3 mit einem Überschuß Methyljodid MeJ versetzte und das nicht verbrauchte MeJ zurückkondensierte.

i) Andere Ausgangssubstanzen

Alle anderen Substanzen, wie Bortrimethyl-triäthylamin ($\text{BMe}_3 \cdot \text{NÄt}_3$), Bortrimethyl (BMe_3), Trimethylmonochlor-silan (Me_3SiCl), Bortrifluorid-methylätherat ($\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_2\text{O}$) und Lithiumalanat (LiAlH_4) standen rein zur Verfügung und konnten direkt zu den Umsetzungen herangezogen werden.

II. Titration von vorgelegter Na-Lösung mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung

1. Optische Bestimmung des Endpunkts

Versuche 1-6

a) Ausführung. Zunächst wurde ein 100 ml Reaktionskolben mit Schliff, Stickstoffhahn und Rührmagnet als Umsetzungsgefäß benutzt (Vers. 1), später zur Trennung der Produkte ein Zweihalskolben mit Fritte (Vers. 2-6, vgl. S. 58).

In den Reaktionskolben gaben wir unter Stickstoffatmosphäre aus einer Bürette eine abgemessene Menge Na-Lösung und brachten ihn darauf im Stickstoffstrom an die mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung gefüllte Bürette.

Die eigentliche Titration erfolgte unter Rühren und tropfenweiser Zugabe der $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung. Während sich ein weißer, kristalliner Niederschlag abschied, wurde so lange titriert, bis am Rande der Reaktionslösung ein Umschlag von rot nach dunkelbraun zu erkennen war.

b) Eingesetzte Mengen. Die Zahlen die sich bei den auf diese Weise durchgeführten Versuchen ergaben, sind zusammengefaßt:

Versuch	1	2	3	4	5	6	
ml Na-Lsg.	5.0	17.8	10.3	15.0	15.0	15.1	
normal Na	0.29	0.196	0.266	0.28	0.2	0.254	
mMol Na	<u>1.45</u>	<u>3.49</u>	<u>2.74</u>	<u>4.2</u>	<u>3.0</u>	<u>3.84</u>	
ml $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$	3.4	18.4	3.0	4.4	3.3	4.4	
normal BH_3	0.396	0.19	0.93	0.93	0.93	0.885	
mMol BH_3	<u>1.35</u>	<u>3.5</u>	<u>2.79</u>	<u>4.1</u>	<u>3.06</u>	<u>3.9</u>	
Na : BH_3	<u>1.07</u>	<u>1.0</u>	<u>0.98</u>	<u>1.02</u>	<u>0.98</u>	<u>0.985</u>	: 1

c) Ergebnis. Es zeigte sich also, daß bei der Titration von Na-Lösung mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung beide Komponenten im Mittel im Verhältnis

$$\text{Na} : \text{BH}_3 = 1.006 : 1$$

reagieren, also praktisch im Verhältnis 1 : 1.

2. Konduktometrische Bestimmung des Äquivalenzpunktes

Versuche 7-10

a) Ausführung. Zur genauen Erkennung des Endpunktes der Reaktion und einer eventuellen Aufklärung des Reaktionsverlaufs wurden konduktometrische Titrationen durchgeführt.

In einen mit zwei Platinelektroden und einem Stickstoffhahn versehenen Reaktionskolben wurde unter Stickstoff eine abgemessene Menge Natrium-Lösung gegeben. Um eine konstante Temperatur zu gewährleisten, tauchte der Kolben in ein Gefäß mit Wasser ein, das eine Nacht stehen gelassen wurde, um es auf Zimmertemperatur kommen zu lassen.

Nach Anschluß des Reaktionsgefäßes an die $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Bürette wurde unter Stickstoff tropfenweise die $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung zugegeben. Die Leitfähigkeit stieg zunächst zu einem Höchstwert (1. Knickpunkt) an, worauf ein rascher Abfall bis zu einem 2. Knickpunkt eintrat, der auch ungefähr der optisch wahrnehmbaren Änderung von rot nach dunkelbraun entsprach.

Bei weiterer $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Zugabe blieb die Leitfähigkeit der Lösung fast konstant; optisch war dabei eine Farbaufhellung über orange nach gelb zu erkennen.

b) Kurvenverlauf

Siehe Abbildung IV.

Der Übersichtlichkeit halber sind die Ergebnisse dieser Versuche hier nochmals zusammengefaßt, wobei auch die optisch festgestellten Umschlagspunkte aufgeführt sind.

Versuch	7	8	9	10	
vorgelegt:					
ml Na-Lsg.	10.5	15.0	7.0	10.4	
normal Na	0.31	0.315	0.26	0.286	
mMol Na	<u>3.26</u>	<u>4.73</u>	<u>1.82</u>	<u>2.98</u>	
Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	2.4	3.25	1.6	2.76	$\cdot 10^{-4}$
1. Knickpunkt					
ml $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$	3.5	3.0	2.0	1.2	
normal BH_3	0.194	0.286	0.274	0.93	
mMol BH_3	<u>0.68</u>	<u>0.858</u>	<u>0.548</u>	<u>1.12</u>	
Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	3.05	3.95	2.65	4.5	$\cdot 10^{-4}$
$\text{Na} : \text{BH}_3$	<u>4.8</u>	<u>5.51</u>	<u>3.32</u>	<u>2.66</u>	<u>: 1</u>
2. Knickpunkt					
ml $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$	17.7	17.5	7.0	3.3	
normal BH_3	0.194	0.286	0.274	0.93	
mMol BH_3	<u>3.44</u>	<u>5.0</u>	<u>1.92</u>	<u>3.06</u>	
Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	0.3	0.5	0.5	0.6	$\cdot 10^{-4}$
$\text{Na} : \text{BH}_3$	<u>0.95</u>	<u>0.95</u>	<u>0.95</u>	<u>0.97</u>	<u>: 1</u>
optisch		1.03	1.1	1.0	: 1

c) Ergebnis. Während der erste Knickpunkt in der Kurve nicht genau zu definieren war, lag der zweite Knickpunkt etwas vor dem äquivalenten Verhältnis von 1 : 1; im Mittel bei:

$$\text{Na} : \text{BH}_3 = 0.955 : 1$$

Die bei den gleichen Versuchen erhaltenen optischen Umschlagspunkte waren später zu erkennen. Mittelwerte:

$$\text{Na} : \text{BH}_3 = 1.04 : 1$$

3. Untersuchung der Reaktionsprodukte

Versuche 2-6

a) Ausführung. Als Reaktionsgefäß diente an Stelle des bisher verwendeten Kolbens mit Stickstoffhahn ein Zweihalskolben, bei dem im einen, schräggestellten Hals eine G3-Fritte eingeschmolzen war. An diesen Hals wurde ein 100-ml-Kolben mit Stickstoffhahn angeschlossen.

Skizze der Apparatur siehe Abbildung V.

Nach Beendigung der Titration wurde der Reaktionskolben von der Bürette abgenommen und auf den freiwerdenden Hals ein Aufsatz mit Stickstoffhahn angebracht. Anschließend wurde filtriert, der Kolben mit der Lösung an eine Bürette mit n/10 HCl gebracht und Niederschlag und Lösung getrennt untersucht.

Niederschlag. Der Reaktionskolben wurde mit dem Frittenhals unter eine Bürette mit n/10 HCl gebracht und evakuiert. Darauf ließen wir die Salzsäure auf die Fritte tropfen, wobei sich H_2 entwickelte. Durch wechselseitiges Einfrieren und Auftauen der durchgelaufenen Salzsäure konnte man die Druckverhältnisse so ändern, daß die Salzsäure durch die Fritte gesaugt und der Niederschlag unter Zersetzung in den Reaktionskolben gespült wurde.

Dies geschah so lange, bis die durch beigefügtes Methylrot angefärbte n/10 HCl auch nach Durchlaufen der Fritte im Reaktionskolben eine rote Färbung zeigte. Der Niederschlag mußte dann also vollständig zersetzt sein und konnte so quantitativ erfaßt werden.

Der entstandene Wasserstoff wurde nach Einfrieren des Reaktionsgemisches über eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle abgezogen, in der Töplerpumpe gesammelt und nach dem allgemeinen Gasgesetz bestimmt:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}; \quad R = 62.36 \frac{\text{Torr} \cdot \text{ml}}{\text{Grad} \cdot \text{mMol}}.$$

Nach Abnehmen des Reaktionskolbens und Spülung der Fritte mit dest. Wasser (bis zur Orangefärbung des beigegebenen Methylrots) wurde der Überschuß an n/10 HCl durch n/10 NaOH zurücktitriert und so der Na-Wert gewonnen.

Nach Zugabe von Mannit am Neutralpunkt konnte die entstandene Borsäure bestimmt werden, indem man mit n/10 NaOH gegen Phenolphthalein titrierte.

Lösung. Die Lösung wurde an der Bürette eingefroren, der Stickstoff abgezogen und nach Auftauen und Abziehen des größten Teils des THF n/10 HCl aus der Bürette zugegeben. Unter Gasentwicklung erfolgte Entfärbung und Ausfällung eines weißen Niederschlags (TPÄ). Die Salzsäure wurde wieder im Überschuß zugegeben (Rotfärbung des Methylrots im Kolben) und der Wasserstoff in der Töplerpumpe gemessen. Darauf wurde Natrium und Bor in der beschriebenen Weise bestimmt.

b) Gemessene Werte. In verschiedenen Versuchen wurden Proben des Niederschlags und der Lösung für IR-Spektren und andere Untersuchungen entnommen, so daß nicht die gesamte Menge analysiert werden konnte.

Versuch 2

Vom Niederschlag wurde lediglich ein IR-Spektrum aufgenommen, das nur die Banden des BH_4^- -Ions zeigte (vgl. Spektrum 1). Eine analytische Bestimmung mißglückte.

Die Untersuchung der Lösung ergab folgende Werte:

Zersetzung durch 14.8 ml n/10 HCl

H_2 : $p = 646.0$ Torr; $V = 67.2$ ml; $T = 295.0^\circ\text{K}$;

$n = 2.36$ mMol H_2 .

Na: Zurücktitriert: 4.9 ml n/10 NaOH;

Verbrauch: $14.8 - 4.9 = 9.9$ ml n/10 HCl;

$n = 0.99$ mMol Na.

B: Verbrauch: 10.2 ml n/10 NaOH;

$n = 1.02$ mMol B.

Das Verhältnis in der Lösung betrug:

$$\text{Na} : \text{B} : \text{H}_2 = \underline{1 : 1.03 : 2.38}$$

Im IR-Spektrum des Rückstandes der Lösung waren nur die Banden des NaBH_4 (wahrscheinlich durch geringe Löslichkeit in THF) und des reinen TPÄ zu erkennen (vgl. Spektrum 3).

Eine Untersuchung der abgezogenen Produkte auf Bor verlief negativ; es handelte sich also um reines THF. Bei der Reaktion war also kein flüchtiger Borwasserstoff entstanden.

Versuch 3

Wegen Kolbenbruchs konnte nur ein Teil des Niederschlags untersucht werden.

Eingesetzt (vgl. S.55): Na : 2.74 mMol

BH₃: 2.79 mMol

	Niederschlag	Lösung
Zersetzung (ml n/10 HCl)	15.7	13.5
H ₂ : p (Torr)	245.5	557.5
V (ml)	378.4	64.6
T (°K)	290.8	292.2
<u>n (mMol)</u>	<u>5.1</u>	<u>1.98</u>
Na: Zurück (ml n/10 NaOH)	3.0	5.5
Verbr. (ml n/10 HCl)	15.7-3.0=12.7	13.5-5.5=8.0
<u>n (mMol)</u>	<u>1.27</u>	<u>0.8</u>
B: Verbr. (ml n/10 NaOH)	12.8	7.75
<u>n (mMol)</u>	<u>1.28</u>	<u>0.775</u>
Verhältnis <u>Na : B : H₂</u>	<u>1 : 1.01 : 4.01</u>	<u>1.03 : 1 : 2.56</u>

Die prozentualen Anteile in der Lösung ergeben sich aus folgender Aufstellung:

	Na		B		"H ₂ "	
	mMol	%	mMol	%	mMol	%
eingesetzt	2.74		2.79		9.74	
in der Lösung	0.8	29.2	0.775	27.8	1.98	20.3

Die eingesetzte Menge an protonaktiven Teilchen (in dieser und den entsprechenden folgenden Tabellen über die Verteilung der Anteile auf Niederschlag und Lösung als "H₂" bezeichnet) ergibt sich folgendermaßen:

Eingesetzt wurden 2.79 mMol BH₃, die bei der Zersetzung $3 \cdot 2.97 = 8.37$ mMol H₂ liefern. - Pro mMol eingesetztes Na entstehen aber bei der Zersetzung außerdem $\frac{1}{2}$ mMol H₂, bei 2.74 mMol Na also 1.37 mMol H₂.

Der Wert für die protonaktiven Teile ("H₂") beträgt also $8.37 + 1.37 = 9.74$ mMol (vgl. S.60).

Versuch 4

Bei diesem Versuch wurde eine quantitative Zersetzung aller Anteile vorgenommen.

Eingesetzt (vgl. S. 55): Na : 4.2 mMol

BH₃: 4.1 mMol

	Niederschlag	Lösung
Zersetzung (ml n/10 HCl)	31.2	16.5
H ₂ : p (Torr)	510.5	645.5
V (ml)	396.1	68.4
T (°K)	295.3	291.9
<u>n (mMol)</u>	<u>11.0</u>	<u>2.42</u>
Na: Zurück (ml n/10 NaOH)	2.9	2.2
Verbr. (ml n/10 HCl)	31.2-2.9=28.3	16.5-2.2=14.3
<u>n (mMol)</u>	<u>2.83</u>	<u>1.43</u>
B: Verbr. (ml n/10 NaOH)	26.6	13.5
<u>n (mMol)</u>	<u>2.66</u>	<u>1.35</u>
Verhältnis Na : B : H ₂	<u>1.06 : 1 : 4.14</u>	<u>1.06 : 1 : 1.79</u>

Die prozentuale Verteilung der eingesetzten Anteile auf Niederschlag und Lösung ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

	Na		B		"H ₂ "	
	mMol	%	mMol	%	mMol	%
Niederschlag	2.83	67.4	2.66	64.9	11.0	76.4
Lösung	1.43	34.0	1.35	32.9	2.42	16.8
zusammen	4.26		4.01		13.42	
eingesetzt	4.2		4.1		14.4	
Differenz	+ 0.06	+ 1.4	- 0.09	- 2.2	- 0.98	- 6.8

Versuch 5

Da es sich bei dem Niederschlag um NaBH_4 handelt, beschränkten wir uns auf den durch HCl-Titration direkt bestimmten Na-Wert und den Borwert und setzten den im Niederschlag vorhandenen Wasserstoff gleich der 4fachen Menge (in mMol) des Mittelwerts von Na und B.

Eingesetzt (vgl. S.55): Na : 3.0 mMol
BH₃: 3.06 mMol

	Niederschlag	Lösung
Zersetzung (ml n/10 HCl)		20.0
H ₂ : p (Torr)		555.0
V (ml)		61.5
T (°K)		294.1
<u>n (mMol)</u>	<u>4 · 2.10 = 8.4</u>	<u>1.86</u>
Na: Zurück (ml n/10 NaOH)		10.0
Verbr. (ml n/10 HCl)	20.9	20.0 - 10.0 = 10.0
<u>n (mMol)</u>	<u>2.09</u>	<u>1.0</u>
B: Verbr. (ml n/10 NaOH)	21.1	10.6
<u>n (mMol)</u>	<u>2.11</u>	<u>1.06</u>
Verhältnis Na : B : H ₂		<u>1 : 1.06 : 1.86</u>

Die quantitative Verteilung ergibt sich aus folgender Tabelle:

	Na		B		"H ₂ "	
	mMol	%	mMol	%	mMol	%
Niederschlag	2.09	69.7	2.11	69.0	8.4	78.7
Lösung	1.0	33.3	1.06	34.6	1.86	17.4
zusammen	3.09		3.17		10.26	
eingesetzt	3.0		3.06		10.68	
Differenz	+0.09	+ 3.0	+0.11	+ 3.6	- 0.42	- 3.9

Versuch 6

Es konnte nur ein Teil der Lösung der Zersetzung unterworfen werden.

Zersetzung: 11.8 ml n/10 HCl

H₂: p = 584.0 Torr; V = 66.1 ml; T = 293.2°K;

n = 2.11 mMol H₂.

Na: Zurücktitiert: 1.3 ml n/10 NaOH;

Verbrauch: 11.8-1.3 = 10.5 ml n/10 HCl;

n = 1.05 mMol Na.

B: Verbrauch: 11.0 ml n/10 NaOH;

n = 1.1 mMol B.

Verhältnis Na : B : H₂ = 1 : 1.05 : 2.01.

c) Ergebnis der Versuche 2-6

Niederschlag. Aus den verschiedenen Resultaten ergibt sich für das Verhältnis des Niederschlags im Mittel (Vers. 3, 4):

$$\text{Na} : \text{B} : \text{H}_2 = 1.025 : 1 : 4.05.$$

Da auch IR-Spektren nur die Banden des BH₄⁻ zeigen, handelt es sich bei dem Niederschlag um NaBH₄.

Außerdem enthält der Niederschlag im Mittel (Vers. 4, 5) 68.55% des eingesetzten Natriums und 66.95% des eingesetzten Bors, also ²/₃ der Gesamtmenge.

Lösung. In der Lösung beläuft sich das Verhältnis auf (Vers. 2-6):

$$\text{Na} : \text{B} : \text{H}_2 = 1 : 1.01 : 2.08.$$

Der Rest des eingesetzten Na (32.2%) und B (31.8%) (etwa je ¹/₃) wurde, wie die Tabellen zeigen, in der Lösung gefunden (Vers. 3-5).

Der Wasserstoff konnte nicht vollständig wiedergefunden werden; dies liegt wohl an der schwierigen Bestimmungsmethode (vgl. S.9).

Das abgezogene Lösungsmittel enthielt in keinem Falle Bor; ein flüchtiger Borwasserstoff war also nicht entstanden.

Die Versuche 7-10 sind bereits bei der konduktometrischen Bestimmung des Äquivalenzpunktes auf Seite 56 ff. beschrieben.

III. Versuche zur Isolierung des Reaktionsproduktes

1. Einwirkung von Trimethylamin NMe_3

Versuch 11

a) Zweck. Durch das zugegebene NMe_3 sollte eventuell an der Verbindung beteiligtes THF verdrängt werden.

b) Ausführung. In einem an die HV-Apparatur angeschlossenen Gefäß (G) (siehe Abbildung VI), ließen wir zunächst unter Rühren eine zuvor abgemessene Menge B_2H_6 (2.93 mMol) auf 21.6 ml einer 0.27normalen Na/TPÄ-Lösung (5.83 mMol) einwirken. Nach beendeter Reaktion (Entwicklung von etwa 0.06 mMol H_2) wurde bei (1) abgeschmolzen, das entstandene NaBH_4 (3.9 mMol) über die Fritte abfiltriert und der Kolben (K) mit der Lösung, die noch Na und B enthielt, wieder abgeschmolzen (2). Sie enthielt $\frac{1}{3}$ des Na und B, also 1.95 mMol.

Nach Ansatz über (3) an die HV-Apparatur wurde das THF abgezogen und 11.61 mMol abgemessenes NMe_3 zum dunkelbraunen Rückstand zukondensiert.

c) Beobachtungen. Während der Einwirkung des NMe_3 waren optisch keine Veränderungen zu erkennen. Nach einem Tag wurde die Umsetzung abgebrochen und die flüchtigen Produkte bei -78°C abgezogen.

Menge: $p = 268.7$ Torr; $V = 561.9$ ml; $T = 296.8^\circ\text{K}$; $n = 8.16$ mMol NMe_3 .

Da THF bei -78°C noch keinen Dampfdruck besitzt, konnte es sich dabei nur um NMe_3 handeln, wie auch die -44°C -Tension von 65 Torr zeigte (theor.: 66.7 Torr ⁴⁴).

Bei -78°C verblieben im Rückstand also:

$$11.61 - 8.16 = \underline{3.45 \text{ mMol } \text{NMe}_3}$$

Bei weiterem Auftauen entwickelte sich ein Flüssigkeitsgemisch von uneinheitlicher Tension. Nach Trennung durch isotherme Destillation erhielt man weitere Mengen NMe_3 , die teils zum bereits zurückkondensierten Anteil gegeben und teils ausgewogen wurden.

Insgesamt zurückkondensiertes NMe_3 :

$$p = 332.4 \text{ Torr}; \quad V = 568.8 \text{ ml}; \quad T = 292.4^\circ\text{K};$$

$$n = 10.35 \text{ mMol } \text{NMe}_3.$$

Ausgewogenes NMe_3 :

$$0.0269 \text{ g (MG} = 59.11) = 0.455 \text{ mMol NMe}_3.$$

Die bei Zimmertemperatur noch absorbierte Menge ergibt sich also zu:

$$11.61 - (10.35 + 0.455) = \underline{0.805 \text{ mMol NMe}_3}.$$

Die bei der Trennung erhaltenen Anteile THF (0°C-Tension: 53.8 Torr; theor.: 55.3 Torr ⁴⁴) wurden ausgewogen:

$$0.1114 + 0.0215 = 0.1329 \text{ g (MG} = 72.11) = \underline{1.842 \text{ mMol THF}}.$$

d) Ergebnis. Bei -78°C absorbierten 1.95 mMol "NaBH" 3.45 mMol NMe_3 .

$$\text{"NaBH"} : \text{NMe}_3 = 1 : 1.77$$

Bei Zimmertemperatur verblieben nur noch 0.805 mMol NMe_3 bei der Verbindung.

$$\text{"NaBH"} : \text{NMe}_3 = 1 : 0.412$$

Außerdem wurden 1.842 mMol THF freigesetzt; die Verbindung enthielt das Lösungsmittel also im Verhältnis:

$$\text{"NaBH"} : \text{THF} = 1 : 0.945$$

2. Einwirkung von Pyridin

Versuch 12

a) Zweck. Es sollte versucht werden, Pyridin als stärkeren Donor an eine Lücke des $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ anzulagern.

b) Ausführung. Auf den Rückstand des NMe_3 -Versuches 11 wurden 16.05 mMol abgewogenes Pyridin aufkondensiert.

Die Farbe änderte sich etwas, sie wurde kräftig weinrot. Nach zwei Tagen wurde abgezogen. Außer 0.8016 g (MG = 79.1) = 10.13 mMol Pyridin wurde noch eine Spur NMe_3 erhalten. Es blieben also $16.05 - 10.13 = 5.92$ mMol Pyridin zurück.

Bei Zersetzung durch Methanol wurden 4.26 mMol H_2 freigesetzt, die Substanz wurde ockerbraun und schließlich weiß.

c) Ergebnis. Pyridin bleibt bei der Substanz zurück ("NaBH" : Pyr. = 1 : 3.04), wahrscheinlich aber nur auf Grund der schweren Flüchtigkeit. Läge eine feste Bindung vor, so wäre wohl keine vollständige H₂-Entwicklung festzustellen, wie es hier der Fall ist:



3. Lösungsversuche in Wasser

Versuche 13-15

a) Zweck. Es sollte versucht werden, ob durch Wasser eine Trennung des Reaktionsproduktes (Na₂B₂H₂)_n vom TPÄ erreicht werden kann.

b) Ausführung. Zu einer Lösung von (Na₂B₂H₂)_n, die durch Zugabe äquivalenter Mengen BH₃·THF-Lösung zu einer Na-Lösung und durch anschließendes Filtrieren gewonnen wurde, ließen wir im Vakuum langsam destilliertes Wasser auf-tropfen.

c) Beobachtungen. Die Lösung hellte sich unter Gasentwicklung auf, wurde trübe und schied bei weiterer Wasserzugabe einen weißen Niederschlag ab. Durch Schmelzpunktsbestimmung ließ sich dieser als TPÄ bestimmen.

Die Gasentwicklung kam aber an keinem definierten Punkt zum Stillstand; auch noch nach Tagen entwickelten sich immer noch kleine Mengen H₂.

Die Versuche wurden jeweils nach einiger Zeit abgebrochen, der bis dahin entwickelte Wasserstoff gemessen und der Rest der Lösung durch n/10 HCl in der üblichen Weise zersetzt (vgl. S. 59). Man erhielt somit die Gesamtmenge H₂.

Im sauren Gebiet erfolgte hierbei wie in allen ähnlichen Titrationen in Gegenwart von TPÄ (das sich wegen seines kolloidalen Zustandes nicht abfiltrieren läßt) jeweils baldige Zerstörung des Indikators Methylrot, was eine ziemliche Störung, besonders der Na-Wert-Bestimmung zur Folge hatte.

Versuch 13

Nach Zersetzung durch	Wasser, $\frac{1}{2}$ Tag	n/10 HCl
Eingesetzt (ml)		10.1
H ₂ : p (Torr)	256.5	452.0
V (ml)	28.4	50.7
T (°K)	294.3	293.4
<u>n (mMol)</u>	<u>0.396</u>	<u>1.252</u>
Na: Zurück (ml n/10 NaOH)		4.42
Verbr. (ml n/10 HCl)		10.1-4.42=5.68
<u>n (mMol)</u>		<u>0.568</u>
B: Verbr. (ml n/10 NaOH)		4.73
<u>n (mMol)</u>		<u>0.473</u>
Verhältnis <u>Na : B : H₂</u>	<u>1.2 : 1 : 0.84</u>	<u>1.2 : 1 : 2.65</u>

Versuch 14

Nach Zersetzung durch	Wasser, $\frac{1}{2}$ Tag	n/10 HCl
Eingesetzt (ml)		11.52
H ₂ : p (Torr)	304.5	530.5
V (ml)	34.6	56.9
T (°K)	296.5	295.6
<u>n (mMol)</u>	<u>0.57</u>	<u>1.64</u>
Na: Zurück (ml n/10 NaOH)		5.45
Verbr. (ml n/10 HCl)		11.52-5.45=6.07
<u>n (mMol)</u>		<u>0.607</u>
B: Verbr. (ml n/10 NaOH)		6.0
<u>n (mMol)</u>		<u>0.6</u>
Verhältnis <u>Na : B : H₂</u>	<u>1.01 : 1 : 0.95</u>	<u>1.01 : 1 : 2.73</u>

Versuch 15

Nach Zersetzung durch	Wasser, 3 Tage	n/10 HCl
Eingesetzt (ml)		7.0
H ₂ : p (Torr)	313.5	415.0
V (ml)	34.45	46.4
T (°K)	293.0	294.5
<u>n (mMol)</u>	<u>0.59</u>	<u>1.05</u>
Na: Zurück (ml n/10 NaOH)		1.75
Verbr. (ml n/10 HCl)		7.0-1.75=5.25
<u>n (mMol)</u>		<u>0.525</u>
B: Verbr. (ml n/10 NaOH)		4.05
<u>n (mMol)</u>		<u>0.405</u>
Verhältnis <u>Na : B : H₂</u>	<u>1.295 : 1 : 1.46</u>	<u>1.295 : 1 : 2.59</u>

d) Ergebnis. Eine Trennung des $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ vom TPÄ ist nicht möglich, da durch Wasser Zersetzung stattfindet.

Dabei wird allerdings nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ des Gesamtwasserstoffs frei. Diesen erhält man durch anschließende Zersetzung mit HCl in fast quantitativer Ausbeute (vgl. S. 14):

$$\text{Mittel: Na : B : H}_2 = 1.17 : 1 : 2.66$$

4. Lösungsversuche in Äthyläther und Benzol

Versuche 16, 16a

a) Zweck. Es sollte versucht werden, durch diese Lösungsmittel das $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ vom TPÄ zu trennen.

b) Ergebnis. Nach Abziehen des THF und Aufkondensieren der Lösungsmittel erfolgt bei Benzol wieder vollkommene Lösung; bei Äthyläther fällt nur ein Teil des TPÄ aus. Eine Trennung ist also nicht möglich.

5. Versuch der Ausfällung eines Tetramethylammoniumsalzes

Versuch 17

a) Zweck. Durch Ausfällung als schwerlösliches Salz sollte das $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ vom TPÄ getrennt werden.

b) Ausführung. Auf eine abgemessene Menge NMe_3 (6.24 mMol) kondensierten wir einen Überschuß Methyljodid und zogen die nicht verbrauchte Menge MeJ wieder ab.

Auf dieses weiße Salz ließen wir nach Abschmelzen des Kolbens aus dem vorher über ein Zerschlagventil angeschlossenen Gefäß $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ -Lösung zufließen. Es war keine Veränderung zu beobachten. Nach Lufteinbruch wurde die Lösung sofort hell.

c) Ergebnis. Eine Ausfällung des $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ ist nicht erfolgt, wie an der in der Lösung verbleibenden dunkelbraunen Farbe zu ersehen war. Außerdem erfolgte durch NMe_4^+ keine wesentliche Stabilisierung, da bei Lufteinbruch wie immer Farbaufhellung eintrat.

6. Sublimation von Tetraphenyläthylen TPÄ

Versuch 18

a) Zweck. Es sollte festgestellt werden, ob TPÄ im Hochvakuum unzersetzt zu sublimieren ist.

b) Ausführung. Ein unten zugeschmolzenes Glasrohr wurde mit etwa 12 g TPÄ gefüllt, in einen Trockenschrank gebracht und durch einen Ausgang des Trockenschanks mit der HV-Apparatur verbunden.

c) Ergebnis. Es zeigte sich, daß bei etwa 180°C die Substanz zu sublimieren beginnt und die letzten 6 g sich bei 220°C Ofentemperatur innerhalb von zwei Stunden an den luftgekühlten Glaswänden außerhalb des Trockenschanks niederschlagen.

7. Trennungsversuch durch Sublimation

Versuch 19

a) Zweck. Es war festzustellen, ob sich durch Sublimation eine Trennung von $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ und TPÄ erreichen läßt.

b) Ausführung. Die Umsetzung und Sublimation wurde in der angegebenen Apparatur durchgeführt. (Skizze der Apparatur siehe Abbildung VII.)

Zunächst wurde durch Aufkondensieren von B_2H_6 auf THF in Kolben (A) im Vakuum eine $BH_3 \cdot THF$ -Lösung hergestellt.

Darauf wurde der Kolben an das Reaktionsgefäß (R) angeschlossen, dort die Na-Lösung eingebracht, evakuiert, abgeschmolzen (1) und das Zerschlagventil zur $BH_3 \cdot THF$ -Lösung geöffnet. Durch die Verengung (E) lief die Lösung nur langsam zu und bildete unter Rühren das $(Na_2B_2H_2)_n$.

(2) wurde abgeschmolzen, die Lösung über (3) vom THF befreit und Äthyläther zugegeben, damit der größte Teil des TPÄ ausgefällt wurde. Nach Abschmelzen von (4) wurde über (5) an den Kolben (B) angeschlossen, über (6) mit Me_3SiCl getrocknet, (7) abgeschmolzen und anschließend filtriert.

(8) wurde abgeschmolzen und über (9) zunächst der Äther entfernt und dann das TPÄ bei $220^\circ C$ absublimiert. Um ein vollständiges Sublimieren zu gewährleisten, wurde $\frac{1}{2}$ Stunde bis auf $240^\circ C$ erhitzt.

Nach Zukondensieren neuen Äthers aus der HV-Apparatur über (9) wurde (10) abgeschmolzen und der Kolben über (11) an eine Verteilergruppe (V) angeschlossen. Über (12) wurde wieder getrocknet und (13) abgeschmolzen. Nach Zurückhaltung eventuell ungelöster Bestandteile in der Fritte konnte man nun in die einzelnen Fallen (F) abgießen, deren Inhalt weiter untersucht wurde.

c) Beobachtungen. Das nach der Darstellung des $(Na_2B_2H_2)_n$ abfiltrierte $NaBH_4/TPÄ$ war nicht ganz weiß und enthielt anscheinend feinverteiltes $(Na_2B_2H_2)_n$, da bei Luftzutritt leichtes Aufglühen zu beobachten war.

Rückstand. Nach der Sublimation und Aufnehmen in Äther verblieb ein schwarzer Rückstand, der sich an der Luft braun-grünlich färbte und mit $n/10$ HCl (nicht mit $NaOH$) Gasentwicklung zeigte. Eine vollständige Lösung erfolgte nur in Methanol und THF.



Lösung. Da es sich bei dem Rückstand wegen der Ätherunlöslichkeit nicht um $(Na_2B_2H_2)_n$ handeln konnte, wurde nur die Lösung weiter untersucht.

Nach Wägung einer Falle wurde das darin befindliche Produkt in der üblichen Weise analysiert, nachdem die Falle über einen an einem Zerschlagventil ange-

setzten Schliff an eine n/10-HCl-Bürette angeschlossen war. Die leere, trockene Falle mit den Splittern des Zerschlagventils wurde zurückgewogen und das Volumen der Falle durch Austitrieren mit Wasser gemessen.

Falle + Substanz	38.7089 g	Vol. der Falle: 23.5 ml
leere Falle + Luft	<u>38.6806 g</u>	Entsprechend:
	0.0283 g	($d_{\text{Luft}} = 1.29 \text{ mg/ml}$)
		30.3 mg Luft

Gewicht der Substanz also:

$$\begin{array}{r} 0.0283 \text{ g} \\ + 0.0303 \text{ g} \\ \hline 0.0586 \text{ g} \end{array}$$

Zersetzt durch: 12.85 ml n/10 HCl

H₂: p = 207.2 Torr; V = 26.4 ml; T = 296.7°K; n = 0.295 mMol H₂.

Na: Zurücktitriert: 11.03 ml n/10 NaOH;

Verbrauch: 12.85-11.03 = 1.82 ml n/10 HCl;

n = 0.182 mMol Na.

B: Verbrauch: 1.4 ml n/10 NaOH;

n = 0.14 mMol B.

TPÄ: Vom Gewicht der Substanz sind die Mengen Na, B und H abzuziehen, um den Wert für das TPÄ zu erhalten.

Na: $23 \cdot 0.182 = 4.19 \text{ mg}$

B: $10.8 \cdot 0.14 = 1.51 \text{ mg}$

H: $1 \cdot 0.295 = 0.29 \text{ mg}$

5.99 mg

Es verbleiben somit:

$58.6 - 5.99 = 52.61 \text{ mg (MG = 332.29) = } \underline{0.158 \text{ mMol TPÄ.}}$

TPÄ : Na : B : H₂ = 1.13 : 1.3 : 1 : 2.11

Ein anderer Teil der Lösung wurde in Äther mit B₂H₆ versetzt, wobei sofort Farbaufhellung eintrat. Nach Abzug des überschüssigen B₂H₆ und Analyse ergab sich:

Na : B = 0.246 : 0.79 mMol = 1 : 3.21 (vgl. S. 89)

d) Ergebnis. Der Versuch zeigt, daß eine Trennung des TPÄ von der entstandenen Substanz nicht vollständig zu erreichen ist. Es verbleibt vielmehr auf ein "NaBH" etwa ein TPÄ zurück, was auf eine Beteiligung des TPÄ an der Verbindung schließen läßt.

Das Ausfallen eines schwarzen Produktes nach der Sublimation zeigt, daß die Verbindung nicht vollständig hitzebeständig ist; die gewonnene Ätherlösung verhält sich allerdings wie das $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ (Analyse, B_2H_6 -Einwirkung).

8. Darstellung mit katalytischer Menge Tetraphenyläthylen

Versuch 20

a) Zweck. Es sollte geprüft werden, ob sich bei Anwendung geringer Mengen TPÄ aus dem bei der Umsetzung freiwerdenden TPÄ und vorliegenden Na-Schnitzeln neue Na-Lösung bildet. Dadurch könnte bei Einleiten von B_2H_6 kontinuierliche $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ -Darstellung erreicht werden, ohne daß große Mengen TPÄ vom Produkt abzutrennen sind.

b) Ausführung. In einem Kolben mit Einleitungsrohr wurden neben ca. 2 g Na-Schnitzeln 0.1 g = 0.3 mMol TPÄ gelöst. Da TPÄ 2 Na binden kann, können höchstens 0.6 mMol Na-Lösung entstehen.

In einem anderen Kolben wurde LiBH_4 vorgelegt und durch einen Tropftrichter BF_3 -Äthylätherat zugegeben. 0.1 ml (3 Tropfen) = ca. 1.0 mMol $\text{BF}_3 \cdot \text{Ät}_2\text{O}$ (MG = 142; d = ca. 1.2 g/ml) sollten dabei nach der Reaktionsgleichung



4.0 mMol BH_3 ergeben, das in die Lösung eingeleitet wurde. Da wir das BF_3 -Ätherat durch Äthyläther auf das Doppelte verdünnten, müßten bei 0.1 ml Ätherlösung 2 mMol BH_3 , also das Dreifache des vorliegenden Na/TPÄ entstehen.

Bei der Reaktion entfärbte sich die Na-Lösung schon nach den ersten Tropfen, wurde nach Abstellen des B_2H_6 -Stromes wieder langsam rot und entfärbte sich bei weiterer B_2H_6 -Zugabe sofort wieder, um erst nach zwei Tagen wieder die rote Farbe anzunehmen.

c) Ergebnis. Eine fortlaufende $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ -Darstellung gelang auf diese Weise nicht. Nachdem die Na-Lösung verbraucht ist, ist eine Neubildung neuer Na-Lösung aus freigewordenem TPÄ und Na-Schnitzeln erst nach Tagen zu erreichen.

9. Darstellung mit größeren Mengen Ausgangsmaterial

Versuch 21

a) Zweck. Durch Darstellung größerer Mengen $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ in THF und anschließendes Filtrieren in Äthyläther sollte die größte Menge TPA beseitigt werden und andererseits ein größerer Vorrat an $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ -Lösung erhalten werden.

b) Ausführung. Als Reaktionskolben wurde ein 1 Liter Dreihalskolben verwendet und unter Stickstoff und Rühren aus einer Bürette 120 ml (120 mMol) $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung zu 420 ml (120 mMol) Na-Lösung gegeben.

Der Äquivalenzpunkt wurde genau bestimmt, indem man Proben der Lösung mit der Pipette entnahm und auf das Na : B-Verhältnis prüfte.

Nachdem man das THF unter Stickstoff abdestilliert und trockenen Äther zugegeben hatte, wurde über ein Filtrierzwischenstück in einen anderen 1 Liter Dreihalskolben filtriert. (Siehe Abbildung VIII.)

Anschließend engten wir die Lösung ein und gaben sie zur Aufbewahrung in einen kleineren Kolben mit Stickstoffhahn.

c) Ergebnis. Durch die Größe der Kolben beim Filtrieren wird die Durchführung unhandlich. Ein Lockern irgendeines Schliffes ist kaum zu vermeiden.

Andererseits ist es nicht zweckmäßig, eine größere Menge $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ -Lösung unter Stickstoff aufzubewahren, da mit der Zeit Farbaufhellung eintritt.

IV. Versuche zur Charakterisierung des Reaktionsprodukts

1. Einwirkung von Trimethylamin-hydrochlorid $\text{NMe}_3 \cdot \text{HCl}$

Versuch 22

a) Zweck. Es war zu untersuchen, ob $\text{NMe}_3 \cdot \text{HCl}$ eine bestimmte Bindung des $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ angreift und das dabei freiwerdende NMe_3 durch Besetzung einer dabei entstehenden Lücke die Verbindung vor einem weitergehenden Angriff schützt.

b) Ausführung. Auf eine eingefrorene, im Vakuum dargestellte $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ -Lösung gaben wir unter Stickstoff das feste Produkt $\text{NMe}_3 \cdot \text{HCl}$. Das Gefäß wurde an die HV-Apparatur angeschlossen, evakuiert und das Gemisch aufgetaut. Es entfärbte sich dabei unter Gasentwicklung und wurde grünlich-weiß.

Die flüchtigen Produkte wurden abgezogen und fraktioniert kondensiert. Außer THF (0°C-Tension: 55.5 Torr; theor.: 55.3 Torr ⁴⁴) wurde dabei nur eine kleine Spur Substanz gefunden, die auch bei -105°C noch Tension zeigte. Die Menge war allerdings sogar zu einer Tensionsmessung nicht ausreichend.

Eine Analyse des Rückstandes scheiterte, da dabei ein Bruch des Reaktionskolbens auftrat.

c) Ergebnis. Die Reaktion mit $\text{NMe}_3 \cdot \text{HCl}$ bringt außer der H_2 -Entwicklung kein eindeutiges Resultat; wahrscheinlich tritt vollständige Zersetzung ein und das freiwerdende NMe_3 lagert sich an die Zersetzungsprodukte an, da es nicht bei den flüchtigen Produkten zu finden ist.

2. Einwirkung von Trimethylchlorsilan Me_3SiCl

Versuch 23

a) Zweck. Es war zu untersuchen, ob Me_3SiCl durch $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ ähnlich wie durch $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ zu Me_3SiH und Me_2SiH_2 reduziert wird ³⁰.

b) Ausführung. Auf eine Probe $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ -Lösung (ca. 0.7 mMol) in THF wurde Me_3SiCl (2.59 mMol) kondensiert; das Gemisch ließen wir auftauen. Die Lösung hellte sich auf, gaste etwas und schied einen weißen Niederschlag ab, der einige dunkle Stellen enthielt; die Lösung selbst blieb rot-orange.

Die flüchtigen Produkte wurden abgezogen, wobei die Wasserstoffmenge kaum zu messen war.

Nach Trennung durch fraktionierte Kondensation wurden nur diejenigen Produkte weiter verfolgt, die eine höhere Tension hatten als das eingesetzte Me_3SiCl , da sich nur unter ihnen eine H-haltige Siliciumverbindung befinden konnte.

Nach langwierigen Trennungen über -130°C erhielten wir einen Tropfen einer Flüssigkeit von der -78°C-Tension von 6.4 Torr (theor. für Me_3SiH : 6.7 Torr ³¹). Außerdem trat eine verschwindend geringe Menge einer noch höher flüchtigen Substanz auf, die für eine Tensionsmessung nicht mehr ausreichte.

c) Ergebnis. Bei der Reaktion wurde wahrscheinlich Me_3SiH und ein höher flüchtiges Produkt (Me_2SiH_2 ?) gefunden, allerdings in zu geringen Mengen, um noch weitere Analysen durchführen zu können.

V. Titration von vorgelegter $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung mit Na-Lösung

1. Optische Bestimmung des Äquivalenzpunktes

Versuche 24-33

a) Ausführung. Es wurde zunächst wieder (Vers. 24-27) die gleiche Versuchsordnung gewählt wie in Versuch 1; zur späteren Trennung der Produkte benutzen wir wieder einen Zweihalskolben mit Fritte als Umsetzungsgefäß (vgl. Versuche 2-6, S. 58).

Aus einer Bürette wurde eine abgemessene Menge $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung gegeben und das Reaktionsgefäß darauf unter Stickstoff an die Bürette mit Na-Lösung gebracht.

Bei Zugabe der Na-Lösung trat sofort eine leichte Gelbfärbung auf, die sich mit der Zeit vertiefte. Schon nach den ersten Tropfen trübte sich die Lösung. Die Trübung wurde durch einen weißen Niederschlag verursacht, der sich bei Abstellen des Magnetrührers schnell absetzte. Bei weiterer Zugabe von Na-Lösung vertiefte sich die Farbe immer mehr und ging über orange in dunkelbraun über. Die am Rand auftretende Rotfärbung überschüssiger Na-Lösung wurde als einziger nicht kontinuierlicher Farbwechsel als Äquivalenzpunkt angesehen.

b) Eingesetzte Mengen. Die einzelnen Werte der Versuche 24-33 sind zusammengestellt, wobei Versuch 27 im Vakuum durchgeführt wurde.

Versuch	24	25	26	27	28	
ml $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$	10.0	5.0	5.0	5.8	24.4	
normal BH_3	0.391	0.391	0.391	0.264	0.264	
<u>mMol BH_3</u>	<u>3.91</u>	<u>1.955</u>	<u>1.955</u>	<u>1.53</u>	<u>6.45</u>	
ml Na-Lsg.	10.6	5.8	5.5	4.45	19.4	
normal Na	0.29	0.29	0.29	0.28	0.28	
<u>mMol Na</u>	<u>3.07</u>	<u>1.63</u>	<u>1.595</u>	<u>1.25</u>	<u>5.43</u>	
<u>Na : BH_3</u>	<u>1.57</u>	<u>1.72</u>	<u>1.63</u>	<u>1.63</u>	<u>1.68</u>	<u>: 2</u>

Versuch	29	30	31	32	33	
ml $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$	30.0	4.0	4.0	4.0	10.3	
normal BH_3	0.19	0.93	0.93	0.93	0.885	
<u>mMol BH_3</u>	<u>5.7</u>	<u>3.72</u>	<u>3.72</u>	<u>3.72</u>	<u>9.11</u>	
ml Na-Lsg.	19.4	11.5	15.7	10.1	29.1	
normal Na	0.256	0.26	0.202	0.31	0.255	
<u>mMol Na</u>	<u>4.97</u>	<u>2.99</u>	<u>3.17</u>	<u>3.13</u>	<u>7.42</u>	
<u>Na : BH_3</u>	<u>1.74</u>	<u>1.61</u>	<u>1.70</u>	<u>1.68</u>	<u>1.63</u>	<u>: 2</u>

c) Ergebnis. Der Mittelwert des erhaltenen Verhältnisses beläuft sich auf

$$\text{Na} : \text{BH}_3 = 1.66 : 2$$

Der formulierten Gleichung (vgl. S. 34) entspräche:

$$\text{Na} : \text{BH}_3 = 1.71 : 2$$

2. Konduktometrische Bestimmung des Äquivalenzpunkts

Versuche 34-37

a) Ausführung. Da durch den nur schwach zu erkennenden Umschlag eine Bestimmung des Äquivalenzpunkts sehr schwierig war, wurden konduktometrische Endpunktsbestimmungen durchgeführt.

Die Leitfähigkeitstitrationen wurden im gleichen Reaktionsgefäß wie bei den Versuchen 7-10 und ebenfalls isotherm durchgeführt.

Bei Zugabe von Na-Lösung stieg erwartungsgemäß die Leitfähigkeit schnell an und erreichte einen Maximalwert, während das Reaktionsgemisch noch gelb gefärbt war. Darauf erfolgte ein langsamer Abfall bis zu einem zweiten Knickpunkt, der ungefähr mit dem optisch erkennbaren Umschlagspunkt übereinstimmte. Bei Zugabe weiterer Na-Lösung über diesen Punkt hinaus blieb das Reaktionsgemisch rot und die Leitfähigkeitskurve stieg steil an.

b) Kurvenverlauf

Siehe Abbildung IX.

Versuch	34	35	36	37	
vorgelegt					
ml $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$	10.0	10.0	7.6	10.0	
normal BH_3	0.285	0.27	0.93	0.268	
mMol BH_3	<u>2.85</u>	<u>2.7</u>	<u>7.07</u>	<u>2.68</u>	
Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	0.11	0.1	0.4	0.11	$\cdot 10^{-5}$
1. Knickpunkt					
ml Na-Lsg.	3.0	2.85	3.7	4.8	
normal Na	0.238	0.26	0.287	0.102	
mMol Na	<u>0.714</u>	<u>0.741</u>	<u>1.06</u>	<u>0.49</u>	
Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	8.1	6.7	26.0	3.25	$\cdot 10^{-5}$
Na : BH_3	<u>0.5</u>	<u>0.55</u>	<u>0.3</u>	<u>0.366</u>	: 2
2. Knickpunkt					
ml Na-Lsg.	9.5	8.2	18.5	21.1	
normal Na	0.238	0.26	0.287	0.102	
mMol Na	<u>2.26</u>	<u>2.13</u>	<u>5.31</u>	<u>2.15</u>	
Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	5.7	5.2	8.5	2.51	$\cdot 10^{-5}$
Na : BH_3	<u>1.59</u>	<u>1.58</u>	<u>1.50</u>	<u>1.60</u>	: 2

c) Ergebnis. Der erste Knickpunkt liegt etwa beim Verhältnis:

$$\text{Na} : \text{BH}_3 = 0.47 : 2.$$

Der zweite Knickpunkt, der gleichzeitig das Ende der Reaktion anzeigt, liegt bei niedrigeren Na-Werten, also vor der Erkennung des optischen Endpunktes (vgl. S. 76);

$$\text{Na} : \text{BH}_3 = 1.57 : 2.$$

Der gleiche Effekt, daß der optische Umschlag später zu erkennen war, trat auch bei der umgekehrten Titration auf (vgl. S. 57).

3. Untersuchung der Reaktionsprodukte

Versuche 28-33

a) Ausführung. Die Untersuchungen wurden in der gleichen Weise durchgeführt wie bei den Analysen der durch die Reaktion von Na-Lösung mit BH_3 -Lösung ent-

standenen Produkte. Sowohl die Apparatur, wie auch die Analysenmethoden für Niederschlag und Lösung sind bei diesen Versuchen (Vers. 2-6, S. 58) beschrieben.

b) Gemessene Werte. Auch hier wurden Proben des Niederschlags und der Lösung für IR-Spektren entnommen, so daß nicht immer die gesamte Menge analysiert werden konnte.

Versuch 28

Es wurde lediglich ein Teil des Niederschlags analysiert.

Im IR-Spektrum des vom THF befreiten löslichen Anteils des Reaktionsgemischs traten neben den Banden des TPÄ die Banden des BH_4^- auf, wahrscheinlich bedingt durch geringe Löslichkeit des NaBH_4 in THF.

Die Untersuchung des Niederschlags ergab folgende Werte:

Zersetzung durch: 30.6 ml n/10 HCl.

H_2 : $p = 258.5$ Torr; $V = 682.2$ ml; $T = 295.0^\circ\text{K}$; $\underline{n = 9.6 \text{ mMol H}_2}$.

Na: Zurücktitriert: 4.8 ml n/10 NaOH;

Verbrauch: $30.6 - 4.8 = 25.8$ ml n/10 HCl;

$\underline{n = 2.58 \text{ mMol Na}}$.

B: Verbrauch: 26.1 ml n/10 NaOH;

$\underline{n = 2.61 \text{ mMol B}}$.

Das Verhältnis im Niederschlag betrug:

$$\underline{\text{Na} : \text{B} : \text{H}_2} = \underline{1 : 1.01 : 3.72}$$

Versuch 29

Vom Niederschlag wurde lediglich ein IR-Spektrum aufgenommen (BH_4^-). Auch von der Lösung wiederholten wir die Aufnahme eines IR-Spektrums (BH_4^- und TPÄ), so daß also nur ein Teil zur analytischen Untersuchung kam.

Die Untersuchung der Lösung ergab folgende Werte:

Zersetzung durch: 10.0 ml n/10 HCl.

H₂: p = 525.0 Torr; V = 69.2 ml; T = 294.4°K; n = 1.98 mMol H₂.

Na: Zurücktitiert: 3.55 ml n/10 NaOH;

Verbrauch: 10.0 - 3.55 = 6.45 ml n/10 HCl;

n = 0.645 mMol Na.

B: Verbrauch: 10.1 ml n/10 NaOH;

n = 1.01 mMol B.

Das Verhältnis in der Lösung betrug:

$$\underline{\text{Na} : \text{B} : \text{H}_2} = \underline{1 : 1.57 : 3.07}$$

Das vor der Analyse abgezogene Lösungsmittel wurde auf Bor geprüft. Die Untersuchung verlief jedoch negativ; es war also kein flüchtiger Borwasserstoff bei der Reaktion entstanden.

Versuch 30

Bei diesem Versuch wurden Niederschlag und Lösung quantitativ untersucht, um die Verteilung der eingesetzten Mengen auf Niederschlag und Lösung feststellen zu können.

Eingesetzt (vgl. S. 76): BH₃: 3.72 mMol

Na: 2.99 mMol

	Niederschlag	Lösung
Zersetzung (ml n/10 HCl)	23.05	18.85
H ₂ : p (Torr)	349.0	165.5
V (ml)	390.4	371.3
T (°K)	293.2	290.1
<u>n (mMol)</u>	<u>7.45</u>	<u>3.40</u>
Na: Zurück (ml n/10 NaOH)	3.88	7.85
Verbr. (ml n/10 HCl)	23.05-3.88=19.17	18.85-7.85=11.0
<u>n (mMol)</u>	<u>1.92</u>	<u>1.1</u>
B: Verbr. (ml n/10 NaOH)	21.7	15.5
<u>n (mMol)</u>	<u>2.17</u>	<u>1.55</u>
Verhältnis <u>Na : B : H₂</u>	<u>1 : 1.13 : 3.88</u>	<u>1 : 1.41 : 3.09</u>

Eine Zusammenfassung der Werte ergibt folgende Tabelle:

	Na		B		"H ₂ "	
	mMol	%	mMol	%	mMol	%
Niederschlag	1.92	64.2	2.17	58.4	7.45	58.9
Lösung	1.1	36.8	1.55	41.6	3.40	26.8
zusammen	3.02		3.72		10.85	
eingesetzt	2.99		3.72		12.66	
Differenz	+ 0.03	+ 1.0	-	-	- 1.81	- 14.3

Versuch 31

Der Versuch wurde auf die gleiche Weise wie Versuch 30 durchgeführt.

Eingesetzt (vgl. S. 76): BH₃: 3.72 mMol

Na: 3.17 mMol

	Niederschlag	Lösung
Zersetzung (ml n/10 HCl)	24.1	13.2
H ₂ : p (Torr)	378.5	151.5
V (ml)	392.4	368.5
T (°K)	294.0	293.4
<u>n (mMol)</u>	<u>8.11</u>	<u>3.04</u>
Na: Zurück (ml n/10 NaOH)	4.1	1.1
Verbr. (ml n/10 HCl)	24.1-4.1=20.0	13.2-1.1=12.1
<u>n (mMol)</u>	<u>2.0</u>	<u>1.21</u>
B: Verbr. (ml n/10 NaOH)	20.5	16.9
<u>n (mMol)</u>	<u>2.05</u>	<u>1.69</u>
Verhältnis Na : B : H ₂	<u>1 : 1.03 : 4.06</u>	<u>1 : 1.4 : 2.51</u>

Die quantitative Verteilung der einzelnen Anteile ergibt sich aus folgender Tabelle:

	Na		B		"H ₂ "	
	mMol	%	mMol	%	mMol	%
Niederschlag	2.0	63.1	2.05	55.0	8.11	63.6
Lösung	1.21	38.2	1.69	45.5	3.04	23.8
zusammen	3.21		3.74		11.15	
eingesetzt	3.17		3.72		12.75	
Differenz	+ 0.04	+ 1.3	+ 0.02	+ 0.5	- 1.61	- 12.6

Versuch 32

Da der Versuch vor allem zu einer Bestätigung der prozentualen Aufteilung des Na und B auf Niederschlag und Lösung dienen sollte, wurde der entstandene Wasserstoff nicht gemessen und die basischen Anteile durch direkte Titration mit n/10 HCl bestimmt.

Eingesetzt (vgl. S. 76): BH₃: 3.72 mMol
 Na: 3.13 mMol

	Niederschlag	Lösung
Na: Verbr. (ml n/10 HCl)	21.0	10.1
<u>n (mMol)</u>	<u>2.1</u>	<u>1.01</u>
B: Verbr. (ml n/10 NaOH)	21.3	15.9
<u>n (mMol)</u>	<u>2.13</u>	<u>1.59</u>
Verhältnis <u>Na : B</u>	<u>1 : 1.01</u>	<u>1 : 1.57</u>

Zusammenfassung:

	Na		B	
	mMol	%	mMol	%
Niederschlag	2.1	67.1	2.13	57.3
Lösung	1.01	32.2	1.59	42.7
zusammen	3.11		3.72	
eingesetzt	3.13		3.72	
Differenz	- 0.02	- 0.6	-	-

Versuch 33

Eingesetzt (vgl. S. 76): BH_3 : 9.11 mMol
Na: 7.42 mMol

Niederschlag. In diesem Versuch wurde der Niederschlag nur auf Na und B untersucht. Der H_2 -Wert wurde aus dem Mittelwert berechnet.

Na: Verbrauch: 49.1 ml n/10 HCl;
 $n = 4.91$ mMol Na.

B: Verbrauch: 49.6 ml n/10 NaOH;
 $n = 4.96$ mMol B.

Verhältnis Na : B = 1 : 1.01

H_2 : berechnet: $4 \cdot 4.935 = 19.74$ mMol H_2 .

Lösung. Ein Teil der Lösung wurde zunächst mit dem Lösungsmittel zusammen untersucht; bei einem 2. Teil wurde vor der Untersuchung das Lösungsmittel abgezogen, um festzustellen, ob dabei auch das ganze eingesetzte Bor wiedergefunden wird.

	I	II
Zersetzung (ml n/10 HCl)	10.82	12.4
H_2 : p (Torr)	592.5	155.0
V (ml)	66.3	378.8
T (°K)	294.2	293.1
<u>n (mMol)</u>	<u>2.14</u>	<u>3.22</u>
	+ = 5.36	
Na: Zurück (ml n/10 NaOH)	4.02	2.3
Verbr. (ml n/10 HCl)	$10.82 - 4.02 = 6.8$	$12.4 - 2.3 = 10.1$
<u>n (mMol)</u>	<u>0.68</u>	<u>1.01</u>
	+ = 1.69	
B: Verbr. (ml n/10 NaOH)	10.62	13.96
<u>n (mMol)</u>	<u>1.06</u>	<u>1.40</u>
	+ = 2.46	
Verhältnis <u>Na : B : H_2</u>	<u>1 : 1.46 : 3.18</u>	

Ein dritter und letzter Teil der THF-Lösung wurde nur auf Na und B untersucht. (Teil III).

Na: Verbrauch: 8.6 ml n/10 HCl;

$$n = 0.86 \text{ mMol Na.}$$

B: Verbrauch: 13.51 ml n/10 NaOH;

$$n = 1.35 \text{ mMol B.}$$

Insgesamt (Teile I, II und III):

$$\text{Na: } 1.69 + 0.86 = \underline{2.55 \text{ mMol Na.}}$$

$$\text{B: } 2.46 + 1.35 = \underline{3.81 \text{ mMol B.}}$$

Das eingesetzte Bor wurde also fast vollständig wiedergefunden. Ein Fehler beruht wohl auf der schwierigen Bestimmungsmethode (vgl. S. 37).

Da die letzten Werte 34.4 % des eingesetzten Na bzw. 41.8 % des eingesetzten B entsprechen (s. untere Tabelle), sollten für den 3. Anteil der THF-Lösung (Teil III) allein auch die gleichen Verhältnisse herrschen.

Für die in diesem Teil III vorliegenden 0.86 mMol Na (34.4 %) sollten 2.5 mMol Na eingesetzt gewesen sein (100 %), ebenso 3.24 mMol B (100 %) für 1.35 mMol B (41.8 %). Dies entspräche aber einer eingesetzten protonaktiven Menge von $\frac{1}{2} \cdot 2.5 + 3 \cdot 3.24 = 10.97 \text{ mMol.}$

Da aber $\frac{2}{3}$ dieser angenommenen 2.5 mMol Na (1.66 mMol) als NaBH_4 ausgefallen sind, liegt auch die 4fache Menge Wasserstoff darin vor, also 6.64 mMol. Für den Teil III der THF-Lösung verbleiben also $10.97 - 6.64 = 4.33 \text{ mMol H}_2$. Zusammen mit der für Teil I + II gefundenen Menge ergibt dies als Gesamt- H_2 -Wert der Lösung:

$$5.36 + 4.33 = \underline{9.69 \text{ mMol H}_2}.$$

Eine Tabelle gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieses Versuches:

	Na		B		"H ₂ "	
	mMol	%	mMol	%	mMol	%
Niederschlag	4.91	66.1	4.96	54.5	19.74	63.6
Lösung	2.55	34.4	3.81	41.8	9.69	31.2
zusammen	7.46		8.77		29.43	
eingesetzt	7.42		9.11		31.04	
Differenz	+ 0.04	+ 0.5	- 0.34	- 3.7	- 1.61	- 5.2

c) Ergebnis der Versuche 28-33

Niederschlag. Das Verhältnis für den Niederschlag belief sich im Mittel (Vers. 28, 30-33) auf:

$$\text{Na} : \text{B} : \text{H}_2 = 1 : 1.04 : 3.89$$

Die IR-Spektren zeigten nur die Banden des BH_4^- , so daß es sich also um NaBH_4 handelte.

Der Niederschlag enthielt (Vers. 30-33) 65.1 % des eingesetzten Na ($\frac{2}{3} = 66.7\%$) und 56.3 % des eingesetzten B ($\frac{4}{7} = 57.1\%$), wie es der formulierten Gleichung (vgl. S. 34) entsprechen sollte.

Lösung. Das Verhältnis in der Lösung belief sich im Mittel (Vers. 29-33) auf:

$$\text{Na} : \text{B} : \text{H}_2 = 1 : 1.48 : 2.98$$

Der Rest des eingesetzten Na (35.6 %; $\frac{1}{3} = 33.3\%$) und B (42.9 %; $\frac{3}{7} = 42.9\%$) wurde in der Lösung gefunden (Vers. 30-33).

Der Wasserstoff wurde nicht vollständig wiedergefunden, was wohl an der Bestimmungsmethode liegt (vgl. S. 9).

Das abgezogene Lösungsmittel wurde auf sonstige flüchtige Bestandteile untersucht, enthielt aber in keinem Falle Bor; es war also kein flüchtiger Borwasserstoff entstanden.

Die Versuche 34-37 wurden bereits bei der konduktometrischen Bestimmung des Äquivalenzpunktes auf Seite 76 ff. beschrieben.

VI. Reaktion zwischen Natrium und überschüssigem B_2H_6

1. Einwirkung von B_2H_6 auf Na-Lösung

Versuche 38, 39

a) Ausführung. In einen Kolben, der über eine Fritte an ein weiteres Gefäß angeschlossen war, ließen wir aus einer Bürette unter Stickstoff Na-Lösung zulaufen. Der Kolben wurde an die HV-Apparatur angeschlossen und evakuiert.

Auf die eingefrorene Lösung wurde B_2H_6 kondensiert und beides unter Rühren auftauen gelassen. Die Lösung färbte sich dabei unter Gasen am oberen Rand gelb. Bei weiterer Reaktion drang die gelbe Farbe nach unten vor. Es bildete sich ein grauer Niederschlag.

Nach längerem Stehen (ca. 1 Tag) wurde eingefroren und der Wasserstoff abgezogen. Flüchtige Anteile wurden durch Zugabe von Methanol und Messen des entstandenen Wasserstoffs bzw. durch direktes Titrieren auf mitabgezogenes B_2H_6 untersucht. Fand sich dabei kein Bor, so wurde erneut Diboran zugegeben und gerührt.

Der bei der Reaktion entstandene Wasserstoff wurde nicht auf einmal frei; er wurde bei öfterem Einfrieren und Auftauen anteilweise gewonnen.

Nach Beendigung der Reaktion wurde abgeschmolzen, durch die Fritte filtriert und die Menge des Niederschlags gemessen.

Die Lösung wurde von THF befreit (die abgezogenen Anteile wurden auf Bor geprüft), Äthyläther aufkondensiert und dadurch die Hauptmenge TPÄ ausgefällt. Das Verhältnis in der Lösung wurde bestimmt und vom Ätherrückstand und -Lösung je ein IR-Spektrum aufgenommen.

b) Analysen. Das durch B_2H_6 -Einwirkung entstandene Produkt war nach Abzug des THF gelb, zeigte einen Geruch nach höheren Borwasserstoffen und gaste bereits bei Luftzutritt, außerdem mit allen protonischen Agenzien.

Versuch	38	39
Einges. <u>Na-Lsg.</u> (mMol)	<u>7.98</u>	<u>5.01</u>
Zugeg. B_2H_6 (mMol)	10.48+6.48=16.96	17.5
Zurückkond. B_2H_6 (mMol)	0.6	(42.21 mMol H_2) 7.03
Verbrauch <u>B_2H_6</u> (mMol)	<u>16.36</u>	<u>10.47</u>
Verhältnis <u>Na : B</u>	<u>1 : 4.15</u>	<u>1 : 4.17</u>
H_2 : p (Torr)	133.0 125.6	97.0 126.0
V (ml)	220.5 219.6	217.7 220.8
T (°K)	290.7 299.4	295.1 295.6
<u>n</u> (mMol)	1.62+ 1.475 <u>= 3.095</u>	1.145+ 1.51 <u>= 2.655</u>
Verhältnis <u>Na : H_2</u>	<u>1 : 0.392</u>	<u>1 : 0.53</u>
Abfiltr. $NaBH_4$ (mMol)		1.9 = 38 %

In einer Apparatur, wie bei Abbildung VII wiedergegeben, wurde eine $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ -Lösung dargestellt, wobei allerdings eine Sublimation unterblieb. Auf diese Lösung wurde B_2H_6 zukondensiert und das Reaktionsgemisch aufgetaut.

Die äußeren Erscheinungen waren die gleichen wie in Versuch 38, 39. Es trat Gasentwicklung auf, die Lösung wurde heller und es bildeten sich geringe Mengen voluminösen Niederschlags (TPÄ). Das überschüssige B_2H_6 und der entstehende Wasserstoff wurden abgezogen und gemessen.

Die Lösung wurde analysiert und nach Trennung in einen ätherlöslichen und einen ätherunlöslichen Teil IR-Spektren dieser Teile aufgenommen.

Eingesetztes " NaBH " (mMol)	2.06
Zugegebenes B_2H_6 (mMol)	6.17
Zurückkondensiertes B_2H_6 (mMol)	2.11
Verbrauch B_2H_6 (mMol)	4.06

Verhältnis " NaBH " : B = 1 : 3.94

$$\text{Na} : \text{B} = 2.06 : (2.06 + 2 \cdot 4.06) = 2.06 : 10.18 = 1 : 4.94$$

H_2 : p = 54.5 Torr; V = 187.05 ml; T = 296.3°K; $n = 0.55 \text{ mMol H}_2$.

Verhältnis $\text{Na} : \text{H}_2 = 1 : 0.267$

Lösung:

Verhältnis $\text{Na} : \text{B} : \text{H}_2 = 1 : 3.95 : 7.5$

IR-Spektren:

Ätherunlöslich: $\text{BH}_4^-/\text{TPÄ}$; Ätherlöslich: $\text{B}_3\text{H}_8^-/\text{TPÄ}$

Versuch 41

Es wurde ohne Lösungsmittel gearbeitet.

Der Reaktionsverlauf bei Zugabe von B_2H_6 auf den $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ -Rückstand entsprach mit dem Aufhellen des dunkelbraunen Produkts etwa den vorhergehenden Versuchen; nur wurde hierbei weniger Wasserstoff entwickelt.

Ein Spektrum wurde von dem entstandenen Reaktionsprodukt aufgenommen.

Wie bei allen Versuchen mit B_2H_6 -Überschuß waren die Titrationsen, wie auch die Wasserstoffbestimmungen, wieder sehr schwierig durchzuführen (vgl. S.37 , 9).

Eingesetztes " <u>NaBH</u> " (mMol)	<u>3.42</u>
Zugegebenes B_2H_6 (mMol) $3.8 + 5.91 =$	9.71
Zurückkondensiertes B_2H_6 (mMol)	5.64
Verbrauch <u>B_2H_6</u> (mMol)	<u>4.07</u>
Verhältnis " <u>NaBH</u> " : B = 1 : 2.38	

$$\underline{Na : B} = 3.42 : (3.42 + 2 \cdot 4.07) = 3.42 : 11.56 = \underline{1 : 3.38}$$

H₂: (Wegen Bruch der Töplerpumpe wurde an Hand der Differenz der Quecksilberschenkel in einem halb aufgezogenen Stockventil geschätzt)

$$\underline{n = 0.2 \text{ mMol } H_2.}$$

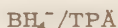
$$\text{Verhältnis } \underline{Na : H_2} = \underline{1 : 0.0585}$$

Lösung.

Verhältnis: (2 Proben)

$$\begin{aligned} \underline{Na : B : H_2} &= \underline{1 : 2.55 : 5.56} \\ &= \underline{1 : 2.66 : 14.7} \end{aligned}$$

IR-Spektrum:



Versuch 42

Als Lösungsmittel wurde Äthyläther eingesetzt.

Bei der Reaktion bildete sich wieder eine gelbe Lösung mit rosa Niederschlag. Eine Gasentwicklung wurde nicht beobachtet.

Nach Abzug des Äthers wurde das Verhältnis im gelben Reaktionsprodukt gemessen. Nach Abtrennung des größten Teils des TPÄ durch Äther wurden IR-Spektren aufgenommen.

Einges. "NaBH" (mMol) 0.82 (geschätzt nach dem Prozentsatz der Gesamtmenge, die sich in einer Falle (F) der Abbildung VII befand)

Zugeg. B_2H_6 (mMol)	4.86
Zurückkond. B_2H_6 (mMol)	3.75
Verbrauch <u>B_2H_6</u> (mMol)	<u>1.11</u>

$$\text{Verhältnis "NaBH" : B} = 1 : 2.71$$

$$\underline{Na : B} = 0.82 : (0.82 + 2 \cdot 1.11) = 0.82 : 3.04 = \underline{1 : 3.71}$$

H₂: -

Lösung:

Verhältnis Na : B = 1 : 2.71

IR-Spektren:

Ätherunlöslich: $\text{BH}_4^-/\text{TPÄ}$

Ätherlöslich: TPÄ; schwach B_3H_6^- , nach einer halben Stunde in einem weiteren Spektrum nicht mehr auftretend.

Versuch 19

Nach der Sublimation des $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ wurde die Umsetzung mit B_2H_6 durchgeführt, die zu einem ähnlichen Ergebnis führte: Na : B = 1 : 3.21 (vgl. S. 71)

b) Ergebnis. Das analytisch bestimmte Verhältnis im THF-löslichen Reaktionsprodukt, das dem löslichen Produkt bei der Reaktion von Na-Lösung mit B_2H_6 entsprechen müßte, liegt bei etwas niedrigeren Borwerten (Mittel: Na : B = 1 : 3.09; vgl. Tabelle S. 86); bei Berücksichtigung der schwierigen Bestimmungsmethode (vgl. S. 37) liegen die Verhältnisse aber durchaus in den gleichen Größenordnungen.

Die Entstehung von Wasserstoff ist abhängig vom Lösungsmittel. In THF wird Wasserstoff gebildet, ohne Lösungsmittel ist nur noch eine geringe Menge Wasserstoff zu beobachten, während in Äthyläther die Entwicklung von H_2 ganz ausbleibt.

Die Banden des B_3H_6^- waren nur bei dem Versuch in THF deutlich festzustellen; im Ätherversuch verschwanden sie nach kurzer Zeit.

VII. Einwirkung von Na-Lösung auf andere Bor-Verbindungen

1. Einwirkung auf Trimethylamin-Boran $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ in THF

Versuch 43

a) Durchführung. Etwa 3 mMol $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (10 ml einer ca. 0.3normalen $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung wurden mit NMe_3 behandelt) wurden vorgelegt und unter Stickstoff Na-Lösung zugegeben.

Die ersten Tropfen wurden vollständig entfärbt, nach den nächsten Tropfen färbte sich die Lösung violett. Bei 1.1 ml der 0.27normalen Na-Lösung (0.3 mMol) dauerte die Entfärbung eines weiteren Tropfens bereits einen ganzen Tag.

b) Ergebnis. $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ reagiert in THF nur sehr langsam mit Na-Lösung. Eine Weiterreaktion über das Verhältnis Na : B = 1 : 10 hinaus wurde nicht verfolgt.

2. Einwirkung auf Bortrimethyl-triäthylamin $\text{BMe}_3 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$ in THF

Versuch 44

a) Durchführung. Auf 3.45 mMol eingewogenes $\text{BMe}_3 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$ wurden 10 ml THF destilliert und diese Lösung im Leitfähigkeitsmeßkolben der konduktometrischen Titration unterworfen. Der Versuch wurde im Vakuum durchgeführt. Während der erste Tropfen der Na-Lösung gerade noch entfärbt wurde, zeigte die Lösung bei Zugabe von 0.1 ml einer 0.28normalen Na-Lösung (0.028 mMol) mit Sicherheit bereits eine rote Farbe. Die Leitfähigkeit stieg von Anfang an kontinuierlich an, auch über das Verhältnis Na : B = 1 : 1 hinaus (12.3 ml Na-Lösung).

b) Ergebnis. Eine Reaktion des $\text{BMe}_3 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$ mit Na-Lösung ist nur unterhalb des Na-Wertes Na : B = 1 : 100 zu beobachten.

3. Einwirkung auf Bortrimethyl BMe_3 in THF

Versuch 45

a) Durchführung. Im Volumenmeßkolben abgemessene 1.06 mMol BMe_3 wurden auf THF aufkondensiert und diese Lösung unter Stickstoff mit Na-Lösung versetzt. Zuerst trat glatte Entfärbung ein, nach 0.1 ml der 0.25normalen Na-Lösung (0.025 mMol) jedoch konnte eine Rosafärbung beobachtet werden. Nach Zugabe von 0.4 ml Na-Lösung (0.1 mMol) wich auch diese einer Rotfärbung, die das Ende der Reaktion anzeigte.

b) Ergebnis. Auch bei der Reaktion von BMe_3 mit Na-Lösung endet die Na-Einwirkung beim Verhältnis von Na : B = 1 : 10.

4. Einwirkung auf Borsäure-trimethylester B(OMe)_3 in THF

Versuch 46

a) Durchführung. 0.7 mMol des eingewogenen B(OMe)_3 wurden in THF aufgenommen und unter Stickstoff mit Na-Lösung versetzt. Die ersten Tropfen riefen eine Blaufärbung der Lösung hervor; bei 0.2 ml der 0.27normalen Na-Lösung (0.054 mMol) schlug die Farbe jedoch nach rotviolett um und zeigte auch über Nacht keine Änderung. Auch hier war keine eindeutige Umsetzung zu beobachten.

b) Ergebnis. B(OMe)_3 reagiert mit Na-Lösung nur bis zum Verhältnis von Na : B = 1 : 13.

5. Einwirkung auf Bortrifluorid-Methylätherat $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_2\text{O}$

Versuch 47

a) Durchführung. Auf 3.63 mMol eingewogenes $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_2\text{O}$ ließen wir in Stickstoffatmosphäre Na-Lösung aufzutropfen. Es trat eine zunehmende Braunfärbung und die Abscheidung eines weißen Niederschlags ein. Eine Rotfärbung der Lösung konnte bei Zugabe von 13.1 ml der 0.23normalen Na-Lösung (3.02 mMol) beobachtet werden ($\text{Na} : \text{B} = 1.66 : 2$). In einer Probe des Niederschlags wurde qualitativ durch Grünfärbung der Flamme Bor und mittels der Kriechprobe Fluor festgestellt. Genauere Untersuchungen der Reaktion wurden nicht durchgeführt.

b) Ergebnis. Die Umsetzung entspricht in ihrem äußeren Verhalten der Titration von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ mit Na-Lösung (Vers. 24-33). Auch das Reaktionsverhältnis liegt mit $\text{Na} : \text{B} = 1.66 : 2$ im gleichen Bereich wie der Wert dieser Titrationsen (vgl. S. 76).

6. Einwirkung auf Kalium-triborant $\text{KB}_3\text{H}_8 \cdot \frac{1}{2} \text{THF}$ und Lithiumalanat LiAlH_4

Versuche 48, 49

a) Durchführung. Auf Lösungen der beiden Salze in THF ließen wir 2 Tropfen Na-Lösung einwirken. Sie wurden jedoch auch nach langer Zeit nicht entfärbt.

b) Ergebnis. KB_3H_8 und LiAlH_4 reagieren nicht mit Na-Lösung.

VIII. Beobachtungen an der $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung

1. Einwirkung von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ auf Tetraphenyläthylen TPÄ

Versuch 50

a) Durchführung. Auf in THF gelöstes TPÄ wurde unter Stickstoffatmosphäre $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ gegeben. Es erfolgte keine Reaktion.

b) Ergebnis. Die bei der Titration beobachtete Braunfärbung (vgl. S. 5, 30) kann nicht durch eine Reaktion von TPÄ mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ hervorgerufen sein.

2. Zersetzung der $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung

Versuch 51

a) Durchführung. $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung sollte in der HV-Apparatur bei Zimmertemperatur in eine andere Falle kondensiert werden. Dabei hinterblieb ein nicht-

flüchtiger Rückstand, der durch Methanol unter H_2 -Entwicklung zersetzt wurde und anschließend zu verflüchtigen war.

Bei Kondensation des zuerst flüchtigen Anteils hinterblieb wieder ein Rückstand, ebenso bei der Kondensation des bei der 2. Kondensation auftretenden flüchtigen Produkts.

Die Rückstände wurden jeweils in Abständen von 8 Tagen untersucht, wobei wir zuerst die Analyse des 3., dann die des 2. und zuletzt die des ersten Rückstandes durchführten.

	mMol B	mMol H_2	B : H_2
3. Rückstand	0.961	0.56	1 : 0.583
2. Rückstand	6.81	2.12	1 : 0.311
1. Rückstand	6.75	1.245	1 : 0.185
(theor. BH_3)			(1 : 3.0)

b) Ergebnis. Die $BH_3 \cdot THF$ -Lösung ist in der HV-Apparatur (Quecksilber!) nicht stabil. Es bilden sich bei Zimmertemperatur nichtflüchtige Anteile, die bei Zersetzung weniger H_2 ergeben, als es dem Verhältnis in BH_3 entsprechen müßte.

D. Zusammenfassung

I. Titration von vorgelegter Na-Lösung mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung

1. Bei der Reaktion von vorgelegter Na/Tetraphenyläthylen-Komplexlösung mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung ist die stärkste Reduktionswirkung des Natriums zu erwarten.

Tatsächlich geht die Umsetzung weiter als bei der von W.V.HOUGH⁹ beschriebenen Einwirkung von $(\text{BH}_3)_2$ auf Na-Amalgam. Die Na-Lösung reagiert mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ im Verhältnis $\text{Na} : \text{BH}_3 = 1 : 1$ (bei W.V.HOUGH: 0.5 : 1) unter Bildung eines dunkelbraunen, THF-löslichen Produkts und eines weißen Niederschlags (NaBH_4).

Der Niederschlag enthält $\frac{2}{3}$ des eingesetzten Natriums (bei W.V.HOUGH nur $\frac{1}{2}$). Im Verhältnis der entstandenen Produkte liegt also mehr NaBH_4 vor; die Dehydrogenierung des BH_3 unter B-B-Bindung geht also weiter als bis zum NaB_3H_6 (vgl. S. 12 ff.).

Auf Grund der ausgefallenen Menge NaBH_4 und des Verhältnisses in der Lösung kann für die Reaktion folgende Summenformel aufgestellt werden:



Das Produkt müßte den beschriebenen Gründen nach (vgl. S. 16) mindestens dimer als $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ (n möglicherweise = 1) auftreten und pro 2 B drei Bindungen oder freie Elektronenpaare besitzen (vgl. S. 14).

2. Die Einwirkung verschiedener Donoren zeigt, daß an das $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ nach Abzug des Lösungsmittels noch ein THF pro NaBH angelagert ist; die Verbindung ist aber auch ohne Stabilisierung durch THF haltbar.
3. Eine Trennung des entstandenen $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ von überschüssigem TPÄ ist durch Einwirkung verschiedener Lösungsmittel nicht zu erreichen. Sie löst sich sehr gut in THF, Äthyläther und Benzol, worin sich jeweils auch TPÄ löst. Mit protonischen Lösungsmitteln (H_2O , ROH) erfolgt Zersetzung des $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ unter Gasentwicklung und sofortiger Farbaufhellung.

Ein Sublimationsversuch zeigte, daß TPÄ an der Verbindung beteiligt ist, wahrscheinlich im Verhältnis



II. Titration von vorgelegter $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung mit Na-Lösung

4. Bei der Titration von vorgelegter $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung mit Na/TPÄ-Komplexlösung entsteht ebenfalls ein weißer Niederschlag (NaBH_4) und ein THF-lösliches, dunkelbraunes Produkt. Die Einwirkung von Natrium ist schon beim Verhältnis $\text{Na} : \text{BH}_3 = 1.66 : 2$ beendet, während der Niederschlag wieder $\frac{2}{3}$ des eingesetzten Natriums enthält. Die Dehydrogenierung ist also auch hier weiter gegangen als bei W.V.HOUGH⁹.

Aus der Menge des ausgefallenen NaBH_4 und dem Verhältnis in der Lösung läßt sich folgende Reaktionsgleichung ableiten:



Das Produkt läßt sich somit als $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2) + 1 \text{ BH}_3$ auffassen, ein weiterer Beweis dafür, daß das "NaBH" mindestens dimer vorliegen muß.

III. Reaktion von Na und "NaBH" mit überschüssigem $(\text{BH}_3)_2$

5. Die Einwirkung von überschüssigem $(\text{BH}_3)_2$ auf Na-Lösung ergibt neben NaBH_4 noch THF-lösliche, gelbe Produkte von nicht genau definierbarer Zusammensetzung. Pro Na werden dabei etwa 4 B verbraucht.

Während der Reaktion entwickelt sich Wasserstoff. Es müssen also während der Reaktion zwei verschieden polarisierte B-H-Bindungen entstanden sein. Außerdem deutet das IR-Spektrum auf die Entstehung von B_3H_6^- hin. Ein Deutungsversuch für den Reaktionsablauf ist angegeben (vgl. S. 40 ff.).

6. Die Reaktion von $(\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_2)_n$ mit $(\text{BH}_3)_2$ wurde in verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen.

In THF erfolgt ebenfalls Gelbfärbung und Wasserstoffentwicklung. Das Verhältnis im Produkt beläuft sich etwa auf $\text{Na} : \text{B} = 1 : 4$; im IR-Spektrum treten B_3H_6^- -Banden auf.

Ohne Lösungsmittel wird weniger $(\text{BH}_3)_2$ absorbiert (etwa $\text{Na} : \text{B} = 1 : 2.6$); auch die entwickelte Wasserstoffmenge ist geringer.

In Äthyläther bleibt die Wasserstoffentwicklung völlig aus; das Verhältnis erreicht etwa den Wert $\text{Na} : \text{B} = 1 : 2.7$.

Das Lösungsmittel hat also einen Einfluß auf die Entstehung von Wasserstoff.

IV. Einwirkung von Na-Lösung auf andere Bor-Verbindungen

7. Die Einwirkung von Na-Lösung auf $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_2\text{O}$ scheint den gleichen Reaktionsverlauf zu nehmen wie die Titration von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung mit Na-Lösung. Ein Ende der Reaktion ist beim Verhältnis Na : B = 1.66 : 2 zu beobachten. Weitere Untersuchungen wurden nicht vorgenommen, da sie nicht in direkter Beziehung zu der gestellten Aufgabe standen.
8. Bei Einwirkung von Na-Lösung auf $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$, $\text{BMe}_3\text{NÄt}_3$, BMe_3 und B(OMe)_3 ist spätestens beim Verhältnis Na : B = 1 : 10 ein Ende der Reaktion erreicht, während KB_3H_8 und LiAlH_4 überhaupt keine Reaktion mit Na-Lösung zeigen.

V. Beobachtungen an der $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung

9. Bei Aufbewahrung in der HV-Apparatur zersetzt sich die $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung, wahrscheinlich unter dem Einfluß des Quecksilbers, schneller als von J.KOLLONITSCH¹⁷ angegeben. Es tritt wahrscheinlich Ätherspaltung unter Bildung von Tri-n-butylborat ein.

VI. Darstellungsreaktion von Diboran

10. Zur Darstellung von $(\text{BH}_3)_2$ wurde die von I.SHAPIRO⁴³ beschriebene Entwicklung aus BF_3 und LiAlH_4 so abgewandelt, daß eine kontinuierliche, jederzeit zu unterbrechende und mengenmäßig zu verfolgende Gewinnung des $(\text{BH}_3)_2$ möglich wird.

Dazu wird im Vakuum aus einem kalibrierten Tropftrichter LiAlH_4 -Lösung auf BF_3 -Äthylätherat gegeben, das entstehende $(\text{BH}_3)_2$ bei bestimmtem Druck über ein Frittenventil abgezogen und in der angeschlossenen HV-Apparatur fraktioniert kondensiert. Die Zugabe der LiAlH_4 -Lösung ist dabei ein Maß für die entstehende $(\text{BH}_3)_2$ -Menge.

E. Literaturübersicht

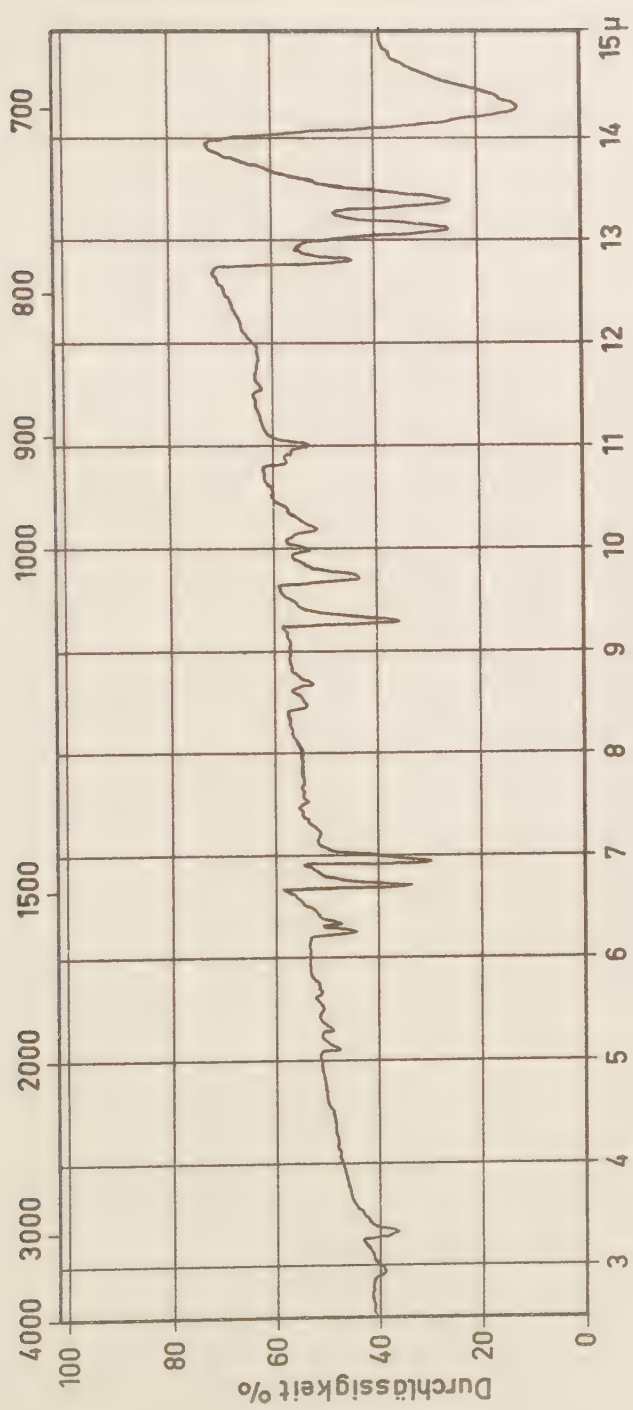
- 1) A.STOCK, E.KUSS, Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 789 (1923).
- 2) A.STOCK, E.POHLAND, Ber.dtsch.chem.Ges. 59, 2210 (1926).
- 3) A.STOCK, Hydrides of Boron and Silicon, The Cayuga Press Ithaca New York (1933).
- 4) A.STOCK, H.LAUDENKLOS, Z.anorg.allg.Chem. 228, 178 (1936).
- 5) A.STOCK, W.SÜTTERLIN, F.KURZEN, Z.anorg.allg.Chem. 225, 225 (1935).
- 6) L.KLEMM, W.KLEMM, Z.anorg.allg.Chem. 225, 258 (1935).
- 7) B.M.GRAYBILL, J.K.RUFF, J.Am.Chem.Soc. 84, 1062 (1962).
- 8) J.S.KASPER, L.V.McCARTY, A.E.NEWKIRK, J.Am.Chem.Soc. 71, 2583 (1949).
- 9) W.V.HOUGH, L.J.EDWARDS, A.D.McELROY, J.Am.Chem.Soc. 78, 689 (1956).
ibid. 80, 1828 (1958).
- 10) E.WIBERG, Z.anorg.allg.Chem. 225, 262 (1935).
- 11) W.SCHLENK, J.APPENRODT, A.MICHAEL, A.THAL, Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 473 (1914).
- 12) W.SCHLENK, E.BERGMANN, Lieb.Ann. 463, 1 (1928).
- 13) E.MÜLLER, G.RÖSCHEISEN, Chem.Ber. 90, 543 (1957).
- 14) U.GRAF zu STOLBERG, Dissertation München 1961.
- 15) E.WIBERG, W.SÜTTERLIN, Z.anorg.allg.Chem. 202, 22 (1931).
- 16) J.D.EDWARDS, M.F.LAPPERT, W.GERRARD, J.Chem.Soc. 1957, 348.
- 17) J.KOLLONITSCH, J.Am.Chem.Soc. 83, 1515 (1961).
- 18) B.RICE, J.A.LIVASY, G.W.SCHAEFFER, J.Am.Chem.Soc. 77, 2750 (1955).
- 19) L.J.BELLAMY, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, London 1958.
- 20) W.C.PRICE, J.Chem.Phys. 17, 1044 (1949).
- 21) H.NÖTH, Angew.Chem. 75, 421 (1963).
- 22) H.NÖTH, Angew.Chem. 73, 371 (1961).
- 23) M.F.HAWTHORNE, A.R.PITOCHELLI, R.D.STRAHM, J.J.MILLER, J.Am.Chem.Soc. 82, 1825 (1960).
- 24) V.D.AFTANDILIAN, H.C.MILLER, G.W.PARSHALL, E.L.MUETTERTIES, Inorg.Chem. 1, 734 (1962).
- 25) E.L.MUETTERTIES, Inorg.Chem. 2, 647 (1963).
- 26) H.C.BROWN, K.J.MURRAY, L.J.MURRAY, J.A.SNOVER, G.ZWEIFEL, J.Am.Chem.Soc. 82, 4233 (1960).
- 27) D.F.GAINES, R.SCHAEFFER, F.TEBBE, Inorg.Chem. 2, 526 (1963).
- 28) A.G.BROOK, H.L.COHEN, G.F.WRIGHT, J.Org.Chem. 18, 447 (1953).
- 29) L.P.WINTER, Dissertation, München (1961).
- 30) N.C.GOODSPEED, R.T.SANDERSON, J.Inorg.Nucl.Chem. 2, 266 (1956).
- 31) S.TANNENBAUM, S.KAYE, G.F.LEWENZ, J.Am.Chem.Soc. 75, 3753 (1953).

- 32) G.HÖLLERER, Dissertation, München (1963).
- 33) J.R.ELLIOT, W.L.ROTH, G.F.ROEDEL, E.M.BOLDEBUCK,
J.Am.Chem.Soc. 74, 5211 (1952).
- 34) G.A.GUTER, C.W.SCHAEFFER, J.Am.Chem.Soc. 78, 3546 (1956).
- 35) L.J.EDWARDS, W.V.HOUGH, M.D.FORD, Abstracts of Papers,
16.JUPAC-Kongress Paris 1957, I, 158.
- 36) H.C.BROWN, A.TSUKAMOTO, D.B.BIGLEY, J.Am.Chem.Soc. 82, 4703 (1960).
- 37) H.BÖHME, W.SCHÜRHOFF, Chem.Ber. 84, 41 (1951).
- 38) M.SCHÜTZE, Angew.Chem. 70, 697 (1958).
- 39) Org.Synth. 31, 104 (1951).
- 40) J.F.NORRIS, R.THOMAS, B.M.BROWN, Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 2958 (1910).
- 41) O.KLEYNOT, Diplomarbeit, München (1953).
- 42) H.G.WEISS, I.SHAPIRO, J.Am.Chem.Soc. 81, 6167 (1959).
- 43) I.SHAPIRO, H.G.WEISS, M.SCHMICK, S.SKOLNIK, G.B.L.SMITH,
J.Am.Chem.Soc. 74, 901 (1952).
- 44) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Springer Verlag Berlin
6.Aufl. (1960), II.Band, 2.Teil, a.

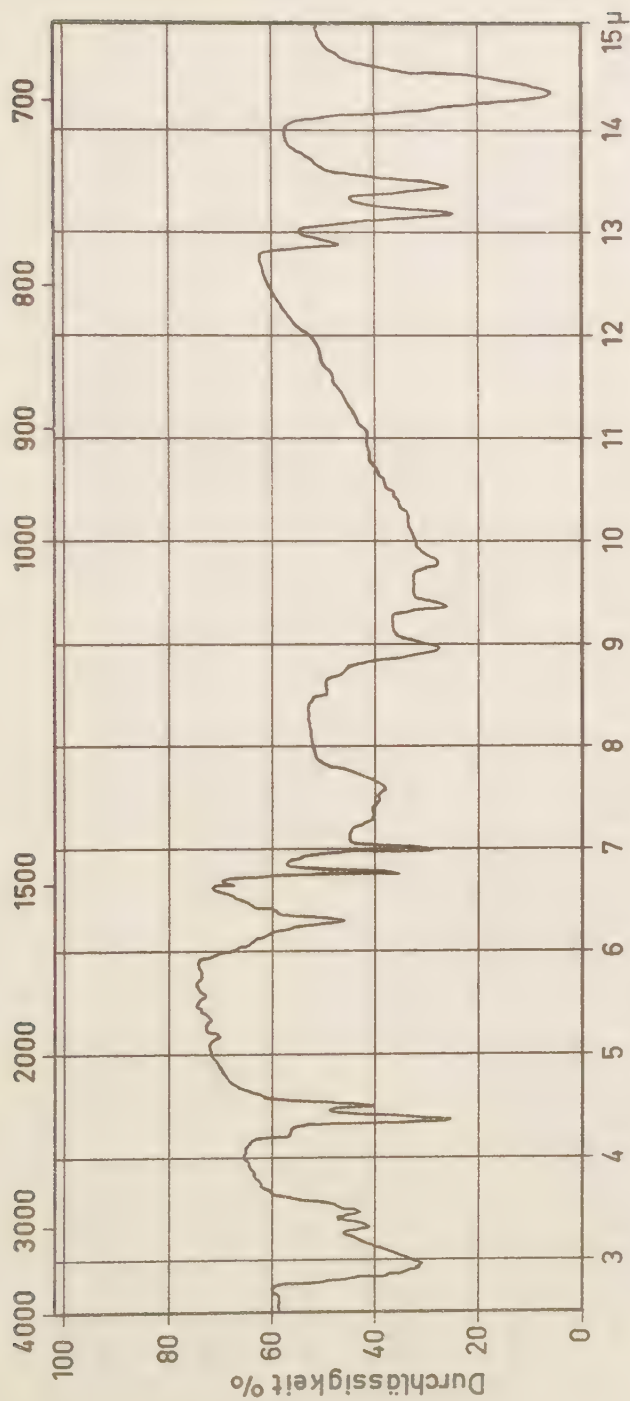


Spektrum 1

Niederschlag von Versuch 2. Es zeigt nur die Banden des BH_4^- bei 2380, 2300, 2230 und 1130 (Deformation) cm^{-1} und schwache OH^- -Banden bei 3320 und 1590 (Deformation) cm^{-1}



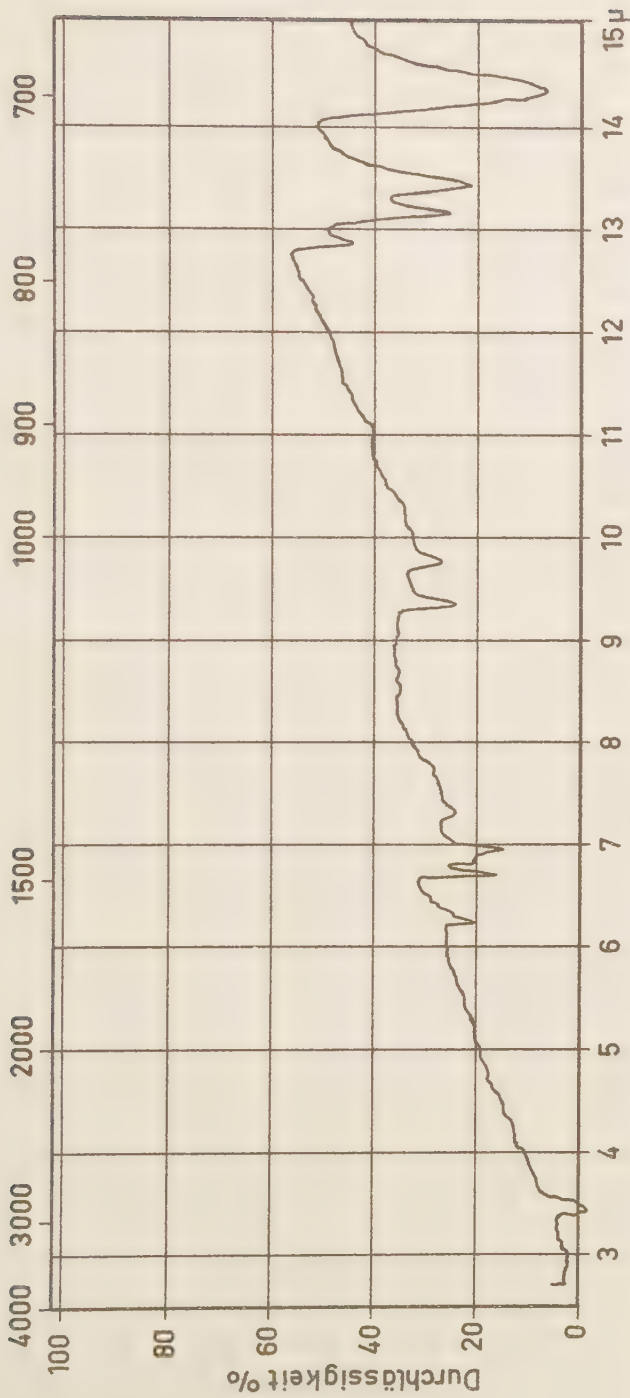
Spektrum 2 Tetraphenyläthylen



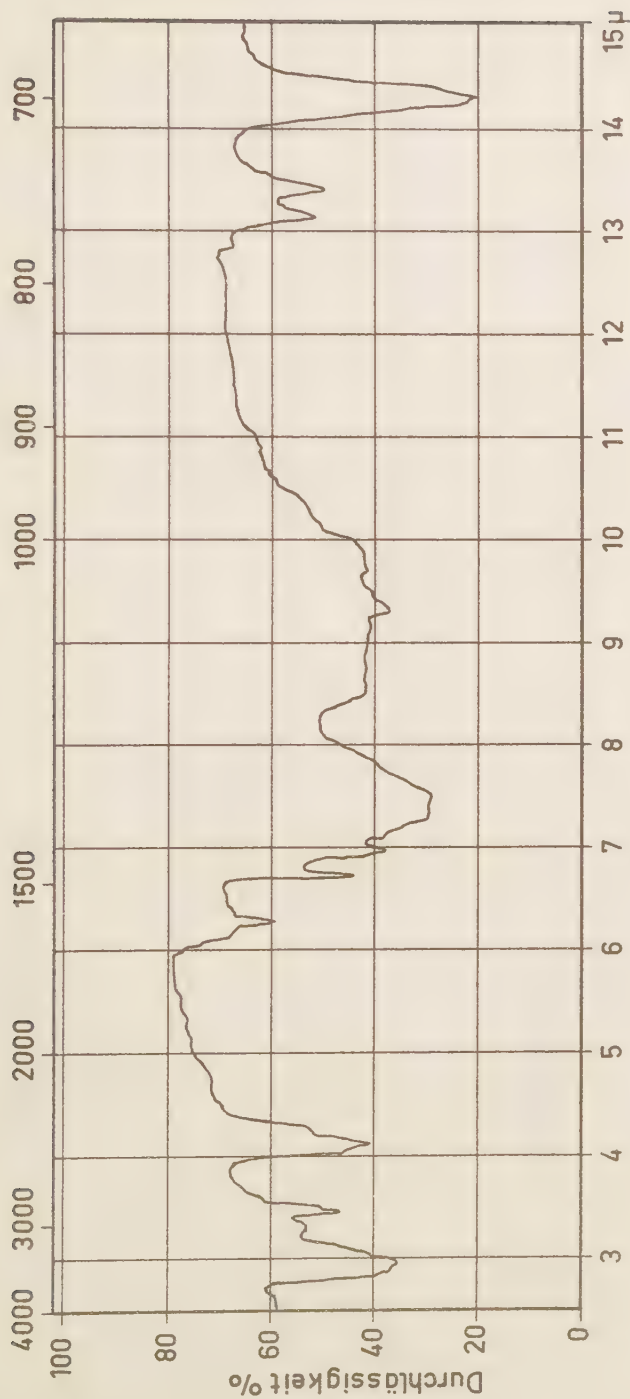
Spektrum 3

Ätherunlöslicher Rückstand der THF-Lösung von Versuch 2.

Außer den Banden des TPÄ zeigen sich nur die Banden des BH₄⁻ bei 2380, 2300, 2230 und 1130 (Deformation) cm^{-1} und OH⁻-Banden bei 3320 und 1590 (Deformation) cm^{-1}



Spektrum 4 Ätherlöslicher Rückstand der THF-Lösung von Versuch 2.
Es zeigen sich nur die Banden des reinen TPÄ (vgl. Spektrum 2)



Spektrum 5 Ätherlöslicher Teil der THF-Lösung von Versuch 39.
 Neben den Banden des TPA, OH^- (3320 , 1590 cm^{-1}) und B-O
 (Hydrolyse, 1340 cm^{-1}) zeigen sich die Banden des B_3H_6^-
 (2450 cm^{-1})

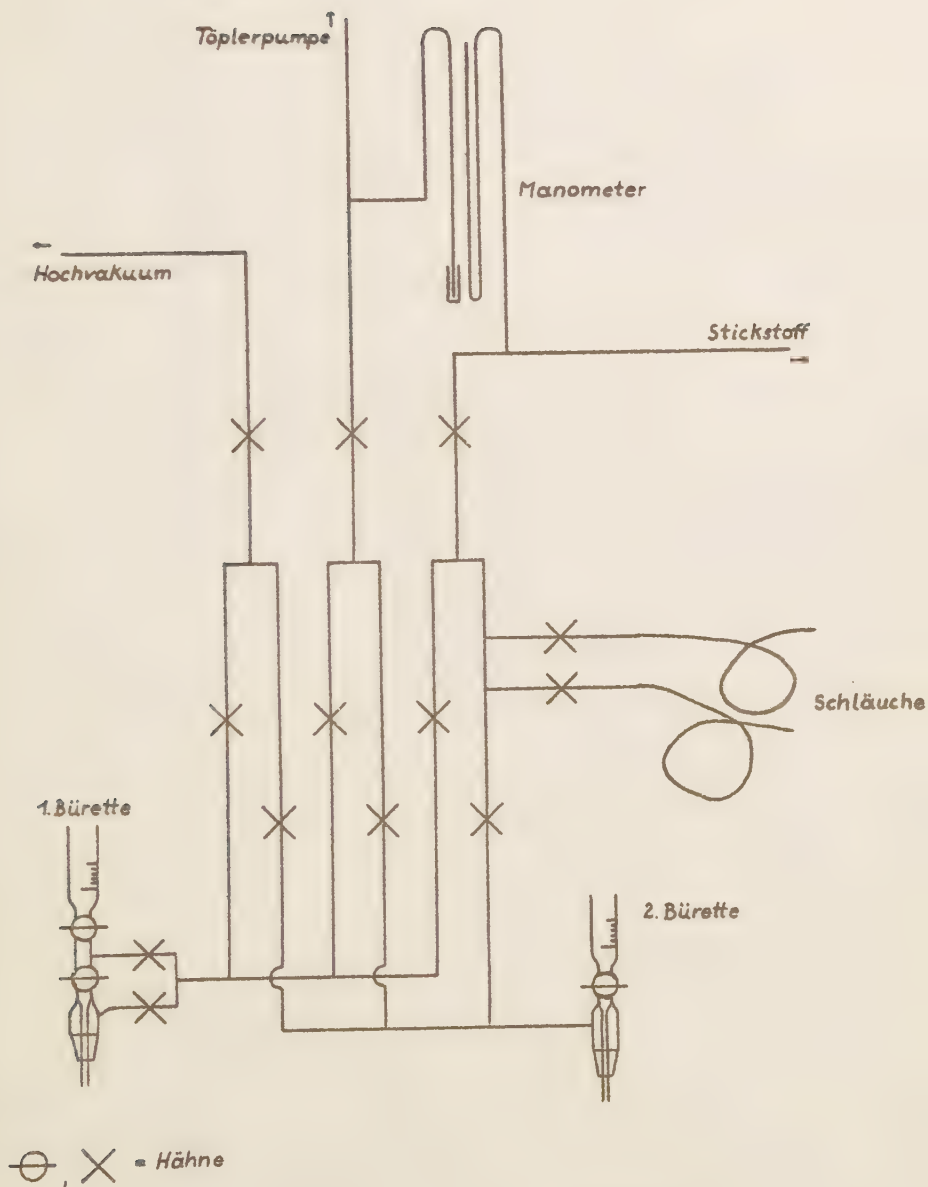


Abbildung I

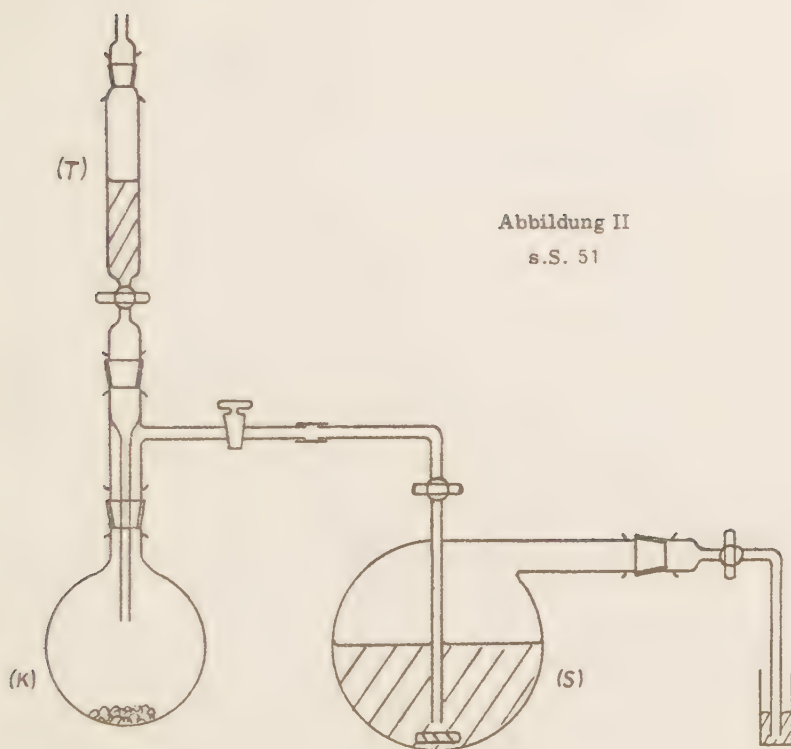


Abbildung II

s.S. 51

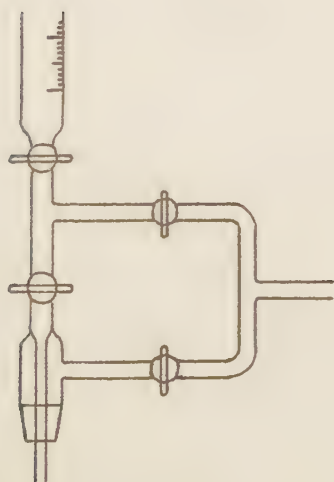
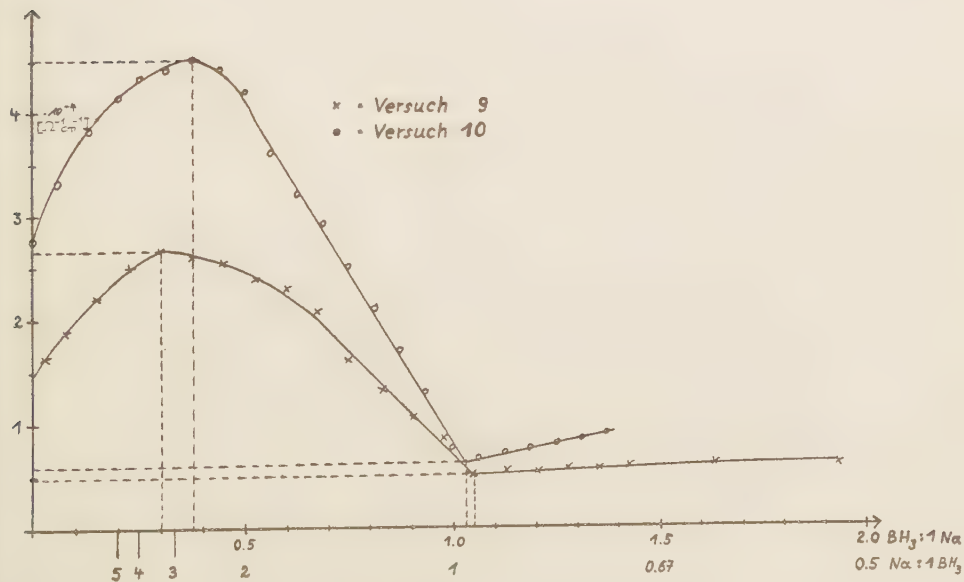
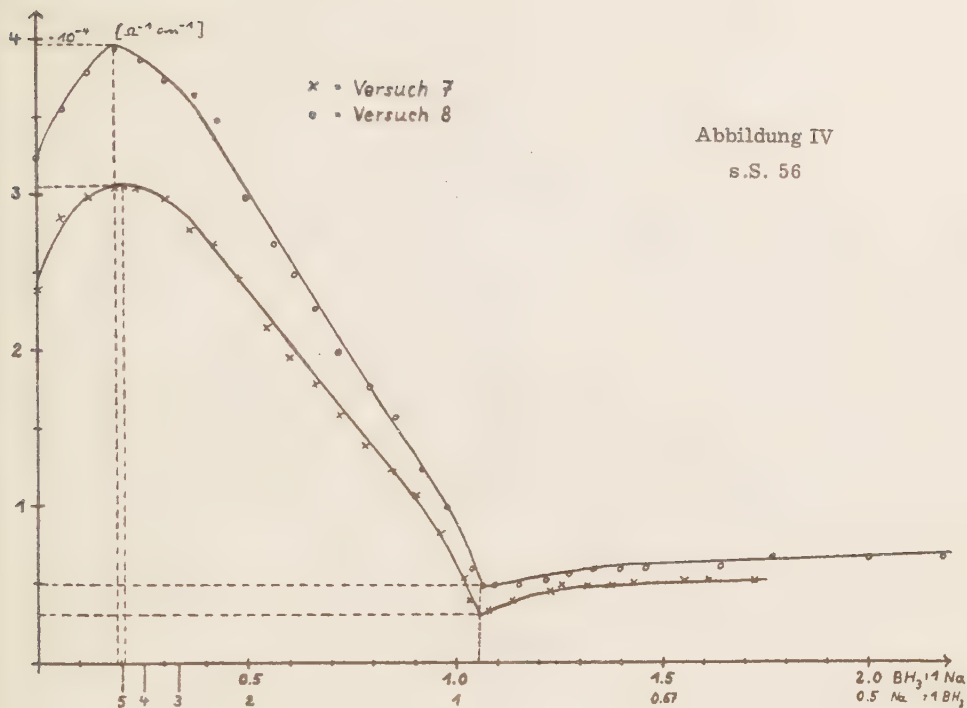


Abbildung III

s.S. 52



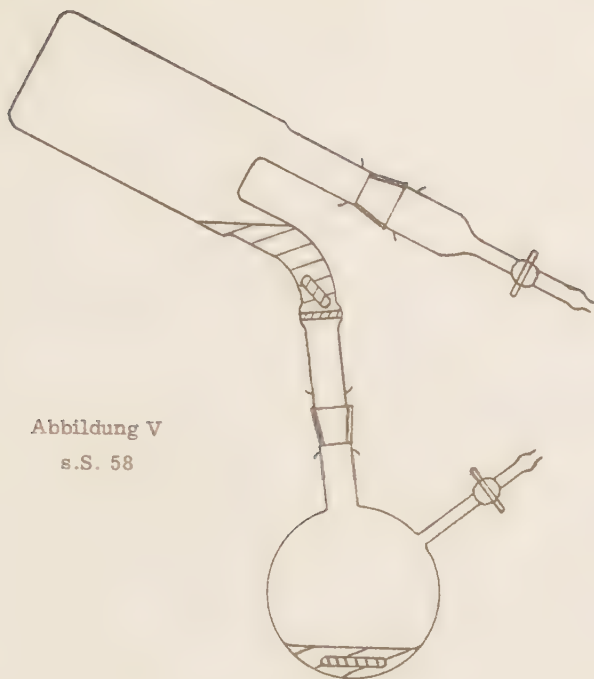


Abbildung V
s.S. 58

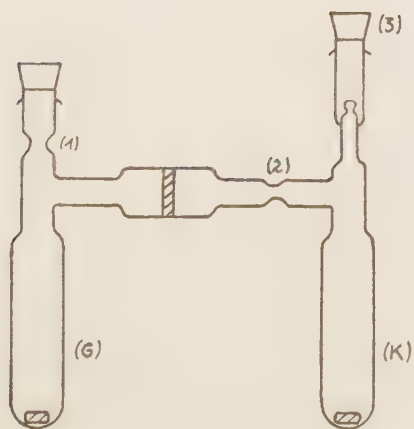


Abbildung VI
s.S. 64

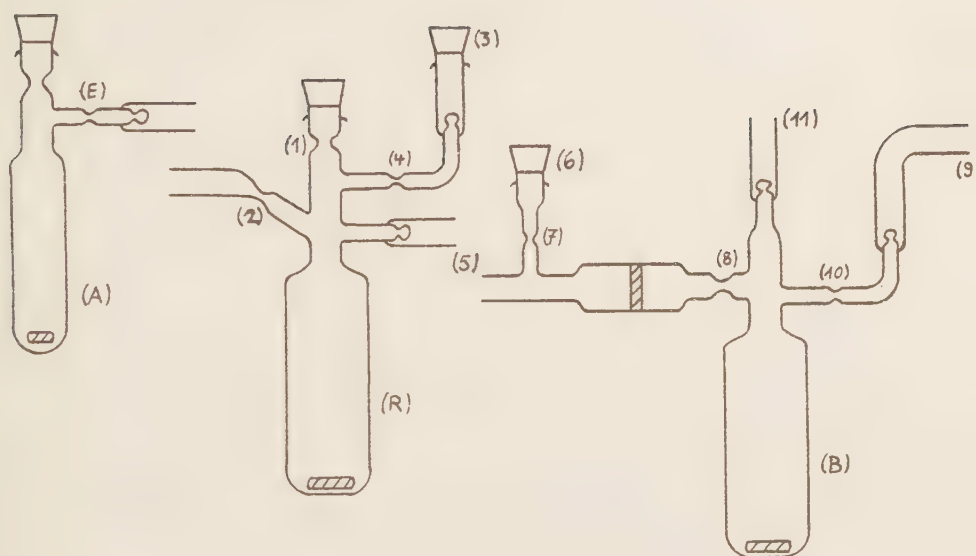
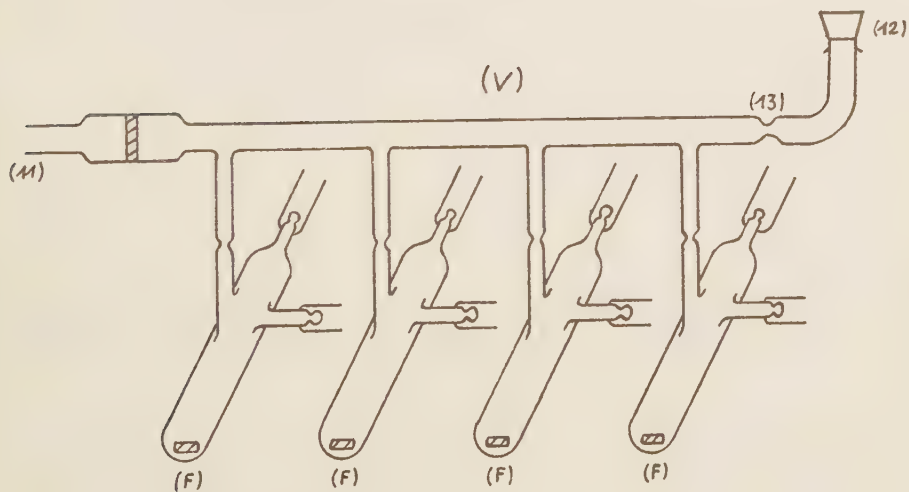
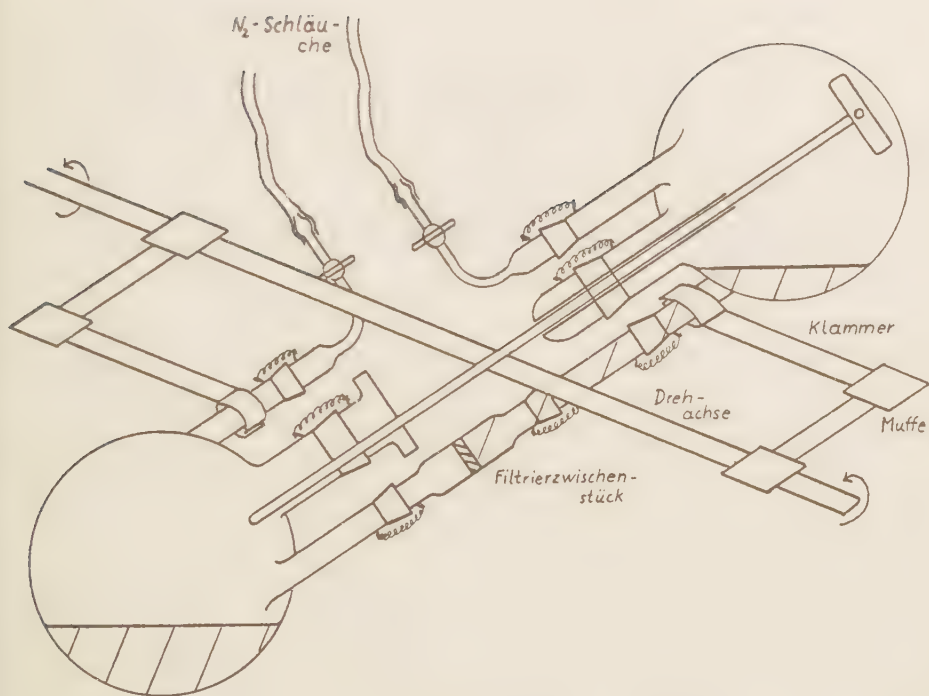


Abbildung VII
s.S. 70





Beide Kolben um etwa 90°
gegeneinander verdreht

Abbildung VIII

s.S. 73

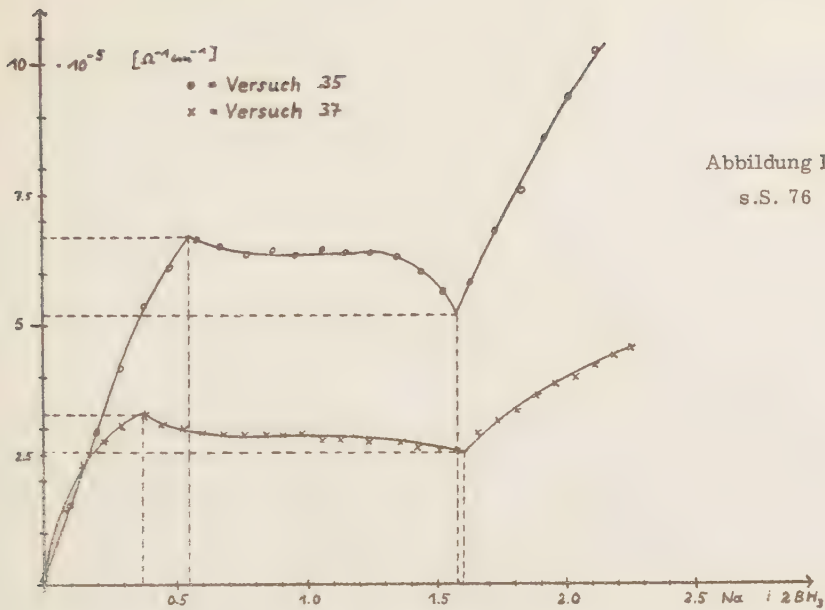
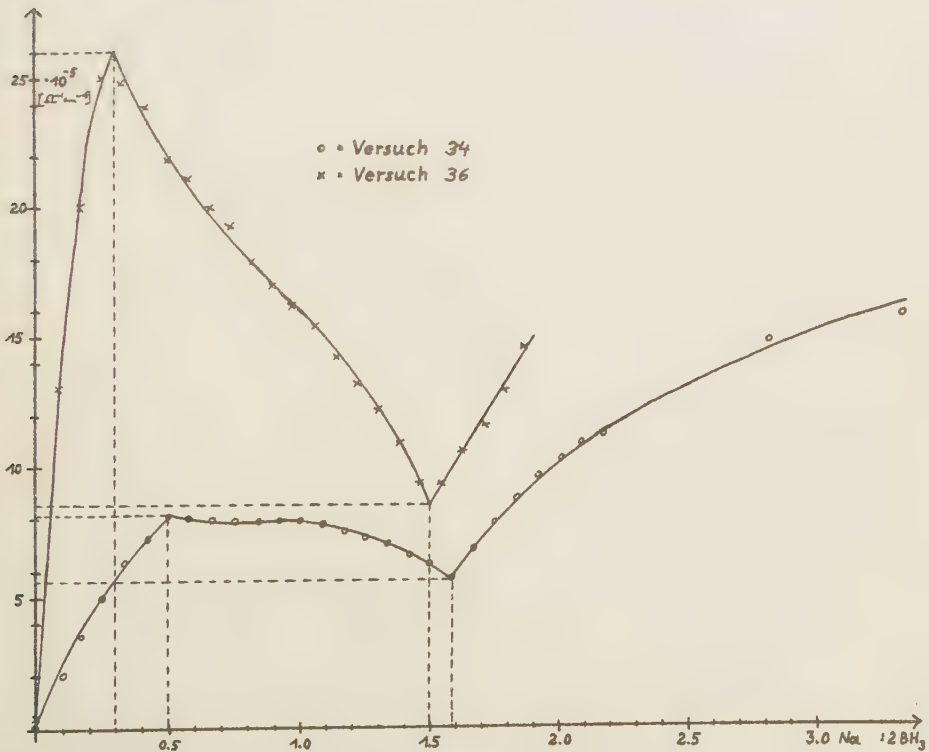


Abbildung IX
s.S. 76



Lebenslauf

Am 31. Juli 1935 wurde ich als Sohn des Studienrats Dr. Fritz Haslinger und seiner Ehefrau Dr. Grete Haslinger, geb. Hafen in München geboren. Die Volksschule und Oberrealschule besuchte ich in Aschaffenburg, wo ich 1953 die Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1953/54 begann ich das Chemiestudium an der Universität Bonn. Dort legte ich im Dezember 1956 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab. Im Sommersemester 1957 setzte ich das Studium an der Universität München fort. Das Diplom-Chemiker-Hauptexamen legte ich im Juli 1959 ab. Im Anschluß daran begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. nat.h.c. Egon Wiberg mit der Durchführung meiner Diplom- und Doktorarbeit.

